

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
Département de chimie physique

FACULTÉ DES SCIENCES
Professeur E. A. C. LUCKEN

**LES EFFETS DE LA CONFORMATION ET DE LA
CONFIGURATION DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES
CHLORES ETUDIÉS PAR RESONANCE
QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

de l'Université de Genève

pour obtenir le grade de docteur ès-sciences, mention chimiques

par

Ziba DE WECK-ARDALAN

de

Fribourg (FR)

Thèse No 1649

Zürich

aku - Fotodruck

1974

**LES EFFETS DE LA CONFORMATION ET DE LA
CONFIGURATION DE CERTAINS COMPOSES ORGANIQUES
CHLORES ETUDIES PAR RESONANCE
QUADRIPOLAIRE NUCLEAIRE**

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Geneve

pour obtenir le grade de docteur ès-sciences, mention chimiques

par

Ziba DE WECK-ARDALAN

de

Fribourg (FR)

Thèse No 1649

Zürich

aku - Fotodruck

1974

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur
E.A.C. LUCKEN, directeur de thèse et du professeur
H. LABHART (Institut de chimie physique-Université de
Zurich) autorise l'impression de la présente thèse,
sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y
sont énoncées.

Genève, le 18 mars 1974



Le Doyen:

Jean MULLER

Thèse No. 1649

A mes parents

A Pierre, mon mari



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1970-1973, dans les laboratoires de chimie physique de l'Université de GENEVE, sous la direction du professeur E.A.C. LUCKEN.

J'ai le plaisir à exprimer ma profonde gratitude au professeur E.A.C. LUCKEN pour son encouragement, ses précieux conseils ainsi que le bienveillant intérêt qu'il a manifesté tout au long de l'élaboration du présent travail.

Je remercie le professeur H. LABHART, directeur de l'institut de chimie physique à l'Université de ZURICH qui a bien voulu accepter de participer au jury de cette thèse.

Ma gratitude va également au Dr. J.WEBER, chef des travaux à la section de chimie à l'Université de GENEVE qui a étroitement collaboré aux calculs CNDO.

TABLE DES MATIERES

	<u>page</u>
1. <u>INTRODUCTION</u>	1
2. <u>THEORIE DE LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE</u>	3
3. <u>RELATION ENTRE LA CONSTANCE DE COUPLAGE</u> <u>QUADRIPOLAIRE ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE</u>	11
3.1. Interprétation de la constante de couplage quadripolaire	11
4. <u>METHODES SEMI-EMPIRIQUES DE CALCUL DE LA</u> <u>STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES: METHODE</u> <u>CNDO</u>	20
4.1. Equation de Schrödinger	21
4.2. Equations de Hartree-Fock	28
4.3. Equations de Roothaan	31
4.4. Différences entre les paramètres de Boyd-Whitehead et Pople-Santry	40
4.4.1. Intégrales de répulsion électronique à deux centres	40
4.4.2. Intégrales d'attraction électron-coeur	40
4.4.3. Intégrales du coeur	41
4.4.4. Intégrales de résonance	42
4.4.5. Energie de répulsion des coeurs	42

5.	<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	44
5.1.	Composés étudiés	44
5.2.	Synthèse des produits	44
5.2.1.	α - Chloroéthers	44
5.2.2.	Dérivées chlorées des systèmes carbocycliques	46
5.2.3.	Trichlorotoluènes substitués	50
6.	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	51
6.1.	Mesure des spectres de résonance quadripolaire	51
6.1.1.	Appareillage	51
6.1.2.	Quelques spectres RQN	52
6.2.	Tableaux des résultats	55
7.	<u>DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	68
7.1.	α -Chloroéthers	68
7.2.	Dérivées chlorées des systèmes carbocycliques	78
7.3.	Trichlorotoluènes substitués	92
8.	<u>DISCUSSION DES RESULTATS CNDO</u>	97
8.1.	Molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{OH}$	98
8.2.	Molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$	117
8.3.	Molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	128
8.4.	Molécule $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CCl}_3$	138
8.5.	Molécule $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	146
9.	<u>CONCLUSION</u>	148
	BIBLIOGRAPHIE	150

I. INTRODUCTION

L'interprétation des constantes de couplage quadripolaires obtenues à partir des spectres de résonance quadripolaire nucléaire et leur attribution aux structures électroniques constitue un des problèmes le plus important dans le domaine de l'étude des composés chimiques par la résonance nucléaire quadripolaire.

Les méthodes théoriques pour déterminer la structure électronique des molécules demandent un certain nombre d'approximations. Une des méthodes les plus utilisées est celle de Townes et Dailey (1), elle suppose que la constante de couplage quadripolaire provient uniquement des électrons de valence p. L'erreur provenant de cette hypothèse est fortement diminuée si elle est utilisée pour comparer les constantes de couplage de molécules ayant une structure semblable. Cela fait notamment l'objet de notre travail où ce qui nous intéresse n'est pas la valeur absolue de la constante de couplage, mais plutôt la différence entre les valeurs de cette dernière dans deux isomères cis et trans de la même molécule. Celle-ci peut être interprétée en terme de différence de la structure électronique d'eux.

L'origine de ce travail se trouve dans les études faites il y a quelques années par Lucken (2). La fréquence de résonance quadripolaire du ^{35}Cl dans plusieurs dérivées contenant un substituant tel que le fluore ou un groupement méthoxy en position α par rapport au chlore a été anormalement basse. Cela a été également le cas des chlorofluorométhanés. L'auteur a attribué cette anomalie à une interaction dite d'hyperconjugaison existant entre la liaison C-Cl et la paire d'électrons libres du substituant comme cela est montré ci-dessous



Dans une deuxième publication Linscheid et Lucken (3) ont montré qu'une telle interaction est dépendante de l'orientation de la liaison C-Cl par rapport au plan de la molécule. En partant de ces données nous avons étudié cette interaction en détail pour un certain nombre d'éthers cycliques, des composés carbocycliques et finalement des trichlorotoluenes substitués. Dans une étape suivante, nous avons comparé les résultats expérimentaux de plusieurs molécules types avec ceux obtenus par des calculs basés sur la théorie des orbitales moléculaires. La méthode utilisée est la méthode semi-empirique CNDO (Compleat Neglect of Differential Overlap).

2. THEORIE DE LA RESONANCE QUADRIPOLAIRE

Le phénomène de la résonance nucléaire quadripolaire provient de l'interaction du moment nucléaire quadripolaire dû à la distribution non-sphérique de la charge nucléaire et du gradient du champ électrique causé par la répartition inhomogène des charges électriques autour du noyau.

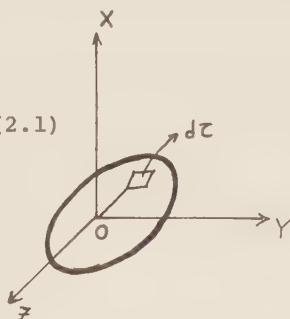
Considérons un élément de volume $d\tau$ d'une charge nucléaire influencé par le potentiel V , lui-même créé par l'entourage électronique du noyau à ce point.

L'énergie potentielle en $d\tau$ est :

$$E = \int V(x,y,z) \rho(x,y,z) d\tau \quad (2.1)$$

où :

ρ = densité de charge nucléaire
à l'intérieur du $d\tau$



$d\tau$ = élément de volume avec dx, dy, dz .

En développant la fonction V en série de Taylor et en introduisant ce développement dans (2.1) on obtient

$$\begin{aligned} E_Q = & V_O \int \rho(x,y,z) d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_O \int \rho(x,y,z) x d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_O \int \rho(x,y,z) y d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_O \int \rho(x,y,z) z d\tau \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_O \int x^2 \rho(x,y,z) d\tau + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_O \int y^2 \rho(x,y,z) d\tau \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_O \int z^2 \rho(x,y,z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right)_O \int xy \rho(x,y,z) d\tau \\ & + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \right)_O \int xz \rho(x,y,z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \right)_O \int yz \rho(x,y,z) d\tau \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \int_0 z^2 \rho(x, y, z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right) \int_0 xy \rho(x, y, z) d\tau +$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \right) \int_0 xz \rho(x, y, z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \right) \int_0 yz \rho(x, y, z) d\tau$$

Puisque nous nous intéressons à la variation de l'énergie potentielle avec l'orientation du noyau et non pas à sa valeur absolue, le premier terme $V_0 \int \rho(x, y, z) d\tau$ qui est constant pour toute orientation sera supprimé. Le deuxième terme représente le moment dipolaire total du noyau dans le champ électrique qui l'entoure, du fait que ρ est une fonction à symétrie azimuthale, en intégrant sur tout le volume du noyau qui lui-même possède un centre de symétrie, le moment dipolaire résultant du noyau sera nul. Cela est en accord avec l'expérience où jusqu'à présent le moment dipolaire du noyau n'a pu être détecté.

Nous retenons donc :

$$E_Q = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) \int_0 x^2 \rho(x, y, z) d\tau + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \int_0 y^2 \rho(x, y, z) d\tau$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \int_0 z^2 \rho(x, y, z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} \right) \int_0 xy \rho(x, y, z) d\tau$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \right) \int_0 xz \rho(x, y, z) d\tau + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \right) \int_0 yz \rho(x, y, z) d\tau \quad (2.3)$$

L'équation (2.3) représente l'interaction quadripolaire avec le champ électrique. Comme la répartition des charges est celle d'un ellipsoïde de rotation, il est possible de placer le système d'axes de références sur les axes principaux (x_1, y_1, z_1) .

Dans ce cas les intégrales des termes impairs seront nulles et nous obtenons donc pour l'énergie quadripolaire (4)

$$E_Q = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right)_0 \int x_1^2 \rho(x_1, y_1, z_1) d\tau + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} \right)_0 \int y_1^2 \rho(x_1, y_1, z_1) d\tau \\ + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_0 \int z_1^2 \rho(x_1, y_1, z_1) d\tau \quad (2.4)$$

Nous utilisons la symétrie de rotation pour réduire le nombre des variables à r et z

$$\int \rho x^2 d\tau = \int \rho y^2 d\tau = \frac{1}{2} \int \rho (x^2 + y^2) d\tau \\ = \frac{1}{2} \int \rho (r^2 - z^2) d\tau$$

La conséquence de cette transformation sur l'énergie quadripolaire est :

$$E_Q = \frac{1}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} \right)_0 \right] \int \rho (r^2 - z_1^2) d\tau + \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_0 \int \rho z_1^2 d\tau \quad (2.5)$$

Nous pouvons exprimer le terme entre $\left[\right]$ en fonction de z en utilisant l'équation de Laplace pour le potentiel. Le potentiel vérifie l'équation de Laplace si on néglige l'effet de la pénétration du noyau par les électrons, ce dernier effet responsable du déplacement isotopique en spectre atomique n'est appréciable que pour les électrons s , qui de toute façon, ne provoquent pas de gradient du champ au noyau.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \text{ (équation de Laplace)}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = - \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$$

et l'équation (2.5) devient :

$$E_Q = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right)_0 \int \rho(x_1, y_1, z_1) (3z_1^2 - r^2) d\tau \quad (2.6)$$

La densité de charge $\rho(x, y, z) d\tau$ est dépendante de l'orientation du noyau dans le système d'axe x, y, z ; on peut donc l'exprimer comme produit d'une fonction intrinsèque au noyau et d'une fonction de l'orientation. Pour tenir compte de cette dépendance, nous exprimons l'énergie quadripolaire d'après un système d'axes orientables et pour simplifier le développement nous prenons le cas le plus simple où le champ électrique possède une symétrie cylindrique, $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$.

soit X, Y, Z et X_1, Y_1, Z_1

deux systèmes d'axes, (le dernier est lié au noyau). Si on les fait tourner l'un par rapport à l'autre autour de l'axe Y , les composantes X et Z deviennent :

$$X = X_1 \cos \alpha + Z_1 \sin \alpha$$

$$Z = Z_1 \cos \alpha - X_1 \sin \alpha$$

$$\begin{aligned} (3Z^2 - r^2) &= (3Z_1^2 \cos^2 \alpha + 3X_1^2 \sin^2 \alpha) - 6X_1 Z_1 \cos \alpha \sin \alpha - r^2 \\ &= \cos^2 \alpha (3Z_1^2 - r^2) + \sin^2 \alpha (3X_1^2 - r^2) - 6X_1 Z_1 \cos \alpha \sin \alpha \end{aligned}$$

(2.7)

Dans le système X_1, Y_1, Z_1 l'axe Z_1 est l'axe principal de la symétrie de rotation; de ce fait $X_1 Z_1 d\tau = 0$ et le troisième terme dans l'équation (2.7) sera supprimé. D'autre part toujours à cause de la symétrie de rotation on aura (6):

$$\int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3X_1^2 - r^2) d\tau = \int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3Y_1^2 - r^2) d\tau$$

En définissant $Q' = \int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3Z_1^2 - r^2) d\tau$ (2.8)

Et en employant l'identité :

$$\int \rho(X_1, Y_1, Z_1) \left[(3X_1^2 - r^2) + (3Y_1^2 - r^2) + (3Z_1^2 - r^2) \right] d\tau = 0$$

et les propriétés de la symétrie citées ci-dessus on obtient:

$$Q' + 2 \int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3X_1^2 - r^2) d\tau = 0 \quad (2.9)$$

et

$$\int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3X_1^2 - r^2) d\tau = \int \rho(X_1, Y_1, Z_1) (3Y_1^2 - r^2) d\tau = -\frac{Q'}{2} \quad (2.10)$$

L'énergie quadripolaire avec (2.7), (2.8) et (2.9) est :

$$E_Q = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \left[Q' (\cos^2 \alpha) - \frac{Q'}{2} (\sin^2 \alpha) \right] \quad (2.11.)$$

$$E_Q = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} Q' \left[\frac{3\cos^2 \alpha - 1}{2} \right] \quad (2.12)$$

$\downarrow$ $\downarrow$
 fonction intrinsèque fonction d'orientation

D'après la mécanique quantique l'angle α entre l'axe principal et l'axe de spin est déterminé par la rotation :

$$\cos \alpha = \frac{m}{\sqrt{I(I+1)}}$$

m = nombre quantique magnétique, sa valeur peut varier de $-I$ $\leq m \leq +I$

I = nombre quantique de spin $I = 0, 1/2, 1, \dots$

En introduisant $\cos \alpha$ dans l'équation (2.12) nous obtenons l'énergie quadripolaire sous sa forme quantifiée :

$$E_Q = \frac{1}{4} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} Q' \left[\frac{3m^2 - I(I+1)}{2I(I+1)} \right] \quad (2.13)$$

On définit le moment quadripolaire Q comme la valeur maximale de l'expression

$$Q' = \frac{3m^2 - I(I+1)}{2I(I+1)}$$

C'est-à-dire avec $m=I$

Si,

$$Q = Q' \frac{3I^2 - I(I+1)}{2I(I+1)}$$

$$Q' = Q \frac{2I(I+1)}{I|2I-1|}$$

En substituant dans l'équation (2.13) Q' par sa valeur, en représentant $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ par q_{zz} et en mesurant Q et q_{zz} par rapport

à l'unité de charge élémentaire l'expression quantifiée de l'énergie devient :

$$E_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m^2 - I(I+1) \right] \quad (2.14)$$

Où :

$e^2 q_{zz} Q$: constante de couplage quadripolaire

Q : moment quadripolaire nucléaire, il est la mesure de la déformation du noyau par rapport à sa symétrie sphérique.

m : nombre quantique magnétique qui donne la projection du spin nucléaire I sur l'axe Z du gradient du champ électrique. Il intervient au carré, il y a donc une double dégénérescence $\pm m$ correspondant au même niveau d'énergie. Seul $m=0$ est un niveau simple, mais il est propre aux noyaux ayant le spin I entier.

I : nombre quantique de spin, pour qu'un noyau ait un moment quadripolaire il faut que son spin $I > 1/2$

En divisant l'expression de l'énergie par la constante de Planck et en tenant compte de la règle de sélection $m \pm 1$ on obtient l'équation qui donne la fréquence de résonance. Cette fréquence est imposée par le corps étudié, le même atome peut résonner à différentes fréquences selon le composé chimique dans lequel il est entré.

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{3 |e^2 Qq|}{4hI (2I-1)} \left[2|m| + 1 \right] \quad (2.15)$$

Jusqu'ici nous avons considéré que le gradient du champ possède une symétrie cylindrique, un écart de cette symétrie est cependant possible. On définit le paramètre d'asymétrie :

$$\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}}$$

Où :

$$q_{xx} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right) \quad q_{yy} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) \quad q_{zz} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

$$|q_{xx}| \ll |q_{yy}| \ll |q_{zz}|$$

Pour les noyaux de spin $I=3/2$, et semi-entier en général, on peut montrer qu'une valeur non-nulle du paramètre d'asymétrie n'enlève pas la double dégénérescence des niveaux énergétiques. Ainsi, lorsque $I = 3/2$ la seule fréquence de résonance possible est donnée par la relation :

$$\nu_Q = \frac{e^2 Qq}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{MH}_z)$$

Dans ce cas une expérience de RQN pure ne donne pas les valeurs séparées de $e^2 Qq$ et η . Cependant si η n'est pas trop grand (et nous avons tout lieu de croire que dans les composés étudiés ici il ne dépassera pas 0,1 (5)) la constante de couplage est très peu différente de $2\nu_Q$. La détermination de η pour $I=3/2$ nécessite la préparation de grands monocristaux ($\sim 1\text{cm}^3$) et l'étude de la résonance en fonction de l'orientation de ce cristal dans un faible champ magnétique (10-100 gauss). Dans le cadre de ce travail, où nous voulions étudier une grande gamme de substances différentes, de telles préparations toujours assez fastidieuses, n'ont pas été possibles. Il existe en principe une méthode de détermination de η dans des poudres polycristallines, mais pour des valeurs faibles elle est très imprécise. Pour toutes ces raisons nous avons supposé que lorsque η est faible $e^2 Qq = 2\nu_Q$. Si, $\eta = 0,1$, l'erreur ainsi introduite n'est que 0,17%.

3. RELATION ENTRE LA CONSTANCE DE COUPLAGE QUADRIPOLAIRE ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE

La constante de couplage quadripolaire est définie comme le produit du moment quadripolaire nucléaire Q et de la composante maximum du gradient du champ électrique q_{zz} . Cette constante est représentée par $e^2 q_{zz} Q$ (e étant la charge électrique élémentaire). La constante de couplage définit l'interaction quadripolaire lorsque le gradient du champ électrique possède une symétrie cylindrique, sa valeur peut être positive ou négative. Dans le cas où la symétrie cylindrique n'existe pas, il faut tenir compte des termes supplémentaires tels que le paramètre d'asymétrie η et l'orientation du système d'axes du gradient du champ.

3.1. Interprétation de la constante de couplage quadripolaire.

L'interprétation de la constante de couplage quadripolaire est liée à l'estimation du gradient du champ électrique qui entoure le noyau. Si q est le gradient du champ électrique et ϕ la fonction d'onde moléculaire on peut écrire :

$$q = \sum_r \int \phi^* q^r \phi d\tau \quad (2.16)$$

Où :

r = nombre de particules

q^r = composante du gradient provenant de la particule r

D'après l'approximation de Born-Oppenheimer pour la fonction d'onde moléculaire, on peut séparer cette fonction en une partie dépendante du noyau et une autre des électrons uniquement.

Ceci permet de calculer la fonction électronique pour différentes positions fixes du noyau.

$$\phi_{\text{tot}} = \phi_{\text{nuc}} \cdot \phi_{\text{élec}}$$

Celle du noyau est à nouveau séparée en ses composantes de translation, rotation et vibration.

$$\phi_{\text{nuc}} = \phi_{\text{trans}} \cdot \phi_{\text{rot}} \cdot \phi_{\text{vibr.}}$$

Le gradient du champ étant mesuré en un point fixe à l'intérieur de la molécule, la translation n'intervient donc pas dans les calculs. L'effet de la rotation n'est cependant pas négligeable et intervient dans le calcul de la structure hyperfine en spectroscopie de rotation, mais en résonance quadripolaire le système est fixe et ne tourne pas avec le noyau. Nous nous intéressons dans ce cas à la vibration de la molécule dans un système aux coordonnées fixes. Les fonctions d'ondes électroniques nous permettent de calculer le gradient du champ électronique au niveau du noyau pour différentes positions fixes de celui-ci. Le gradient du champ observé sera donc la moyenne sur la vibration de la valeur du gradient. En faisant une approximation polynomiale de q en fonction du déplacement du noyau et en ne considérant que le terme linéaire (ceci ne permet que de petites oscillations harmoniques) on obtient la valeur moyenne de q pour l'état stationnaire et la configuration d'équilibre de la molécule. On constate que d'après cette approximation la valeur moyenne de q ne varie que très peu avec la fréquence de vibration. Voir tableau ci-dessous (9).

composés	état de vibration	noyau	constante de couplage (MHz)
CH ₃ Cl	$\nu = 0$	³⁵ Cl	-74,77±0,10
"	$\nu_3 = 1$	"	-74,87±0,10
"	$\nu_6 = 1$	"	-74,89±0,10

Ceci nous permet de considérer une fonction d'onde de la forme :

$$\phi = \phi_{\text{nuc fixe}} \cdot \phi_{\text{elec}}$$

Où:

$\phi_{\text{nuc fixe}}$ est un produit de fonctions de Dirac pour les différentes positions d'équilibre moléculaires.

L'expression du gradient du champ devient ainsi la différence entre deux termes l'un nucléaire et l'autre électrique (la valeur du gradient provenant des électrons est de signe opposé à celui provenant du noyau).

$$q = \sum_s \int \phi_{\text{nuc fixe}}^* q^s \phi_{\text{nuc fixe}} d\tau + \sum_t \int \phi_{\text{elec}}^* q^t \phi_{\text{elec}} d\tau \quad (2.17)$$

La somme est prise sur s noyaux et t électrons.

Le noyau étant considéré comme figé, le terme nucléaire pourra être calculé avec précision ce qui n'est pas le cas pour le terme électronique pour lequel on doit avoir recours à des fonctions d'ondes d'essai.

Prenons le cas d'un système monoatomique soit N le nombre d'électrons, les fonctions d'essai pour un système fermé ont la forme du déterminant de Slater :

$$\phi_{\text{elec}} = \frac{I}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_1^2 & \psi_1^3 & \dots & \psi_1^N \\ \psi_2^1 & \psi_2^2 & \psi_2^3 & \dots & \psi_2^N \\ \psi_3^1 & \psi_3^2 & \psi_3^3 & \dots & \psi_3^N \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N^1 & \psi_N^2 & \psi_N^3 & \dots & \psi_N^N \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Où les ψ_i^i sont les fonctions de spin-orbital atomiques et peuvent être décrites comme :

$$\psi = A R_r^{nlms} Y^{lm} (\theta, \psi) X^s \quad (2.19)$$

Où :

A : facteur de normalisation

R_r^{nlms} : partie radiale dépendante des quatre nombres quantiques

Y^{lm} : partie angulaire

X^s : partie de spin ne pouvant prendre que des valeurs $\pm 1/2$

Les paramètres de la partie radiale sont encore libres et vont être choisis en minimisant par le principe de variation l'énergie due à la fonction. Pour l'énergie de répulsion des électrons, on utilise la méthode de Hartree-Fock où chaque électron est considéré se mouvoir indépendamment des autres dans le champ potentiel créé par les autres électrons. Dans la méthode "unrestricted Hartree-Fock" on suppose la partie radiale R fonction des quatre nombres quantiques, tandis que dans la méthode "restricted Hartree-Fock" on ne considère que les paramètres n et l. Dans ce cas l'indépendance des nombres quantiques magnétiques et spin donne lieu à de grande erreur dans le calcul du gradient du champ et par conséquent de celui du couplage quadripolaire (9), car les couches fermées sont considérées sphériques et ne contribuent de ce fait pas au gradient du champ

électrique. On peut formellement exprimer le gradient réel par celui créé uniquement par les électrons de valence.

$$q = (1-R) q_{\text{valence}}$$

R étant le coefficient de Sternheimer (9)

Il en résulte que pour obtenir des valeurs raisonnables du gradient du champ, il faudra faire le moins d'approximation possible sur les fonctions d'ondes d'essai et faire intervenir la participation au gradient provenant des couches intérieures, participations qui selon Sternheimer n'est pas négligeable.

Dès que les molécules atteignent une certaine taille les méthodes de calcul décrites du gradient de champ électronique n'existent pas encore, ceci à cause du manque d'information sur la structure électronique. On va donc essayer d'utiliser la constante de couplage quadripolaire pour décrire la structure électronique. La méthode la plus utilisée est celle de Townes et Dailey qui permet d'analyser les informations obtenues par la résonance quadripolaire nucléaire. Cette méthode suppose que le gradient du champ électrique provient des électrons de valence, les fonctions d'ondes électroniques sélectionnées sont alors celles des électrons de valence. Prenons le cas d'une molécule polyatomique avec N électrons, on sait que la fonction d'onde totale est donnée par le déterminant de Slater des spins-orbitales moléculaires :

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} & \alpha^{(1)} & \psi_1^{(2)} & \beta^{(2)} & \psi_2^{(3)} & \alpha^{(3)} & \dots & \psi_{N/2}^N & \beta^N \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Chaque spin-orbitale moléculaire est la combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\psi_i = \sum_j a_{ij} \chi_{Aj} + \sum_k b_{ik} \chi_{Bk} + \dots \quad (2.21)$$

Où : ψ_i : fonction d'onde quelconque

χ_{Aj} : jème orbitale atomique pour l'atome A

χ_{Bk} : kième orbitale atomique pour l'atome B

Le gradient du champ au noyau A étant une somme d'opérateurs provenant d'une particule seulement (2.16) et ceci indépendamment du spin, on obtient pour ce gradient :

$$q^A = 2 \sum_i^N \int \psi_i^* q^A \psi_i d\tau \quad (2.22)$$

En développant chacune de ces intégrales comme somme d'intégrales sur les orbitales atomiques on obtient :

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* q^A \psi_i d\tau &= 2 \sum_j \sum_k a_{ij} a_{ik} \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Ak} d\tau \\ &+ 2 \sum_j \sum_k a_{ij} b_{ik} \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Bk} d\tau \\ &+ 2 \sum_j \sum_k b_{ij} b_{ik} \int \chi_{Bj}^* q^A \chi_{Bk} d\tau \\ &+ 2 \sum_j \sum_k b_{ij} c_{ik} \int \chi_{Bj}^* q^A \chi_{Ck} d\tau \end{aligned} \quad (2.23)$$

Et pour N électrons on aura N développements comme ci-dessus. En ne considérant que les électrons de valence comme apport au gradient du champ et en admettant que le gradient du champ produit par les autres noyaux s'annule avec celui provenant des trois derniers termes de l'équation (2.23) ce qui est approximativement exact pour des atomes non-vicinaux. Il ne restera donc que le premier terme que l'on remplace dans l'expression (2.22) le résultat sera une triple sommation :

$$q^A = 2 \sum_i \sum_j a_{ij}^2 \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Aj} d\tau + 4 \sum_i \sum_{j \neq k}^N \sum_l a_{il} a_{ik} \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Ak} d\tau \quad (2.24)$$

Pour les fonctions d'ondes où la partie angulaire est de forme $Y^{l,m}(\theta, \phi)$ le deuxième terme est nul. Nous retenons donc pour le gradient du champ selon les approximations de Townes et Dailey :

$$q^A = 2 \sum_i \sum_j a_{ij}^2 \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Aj} d\tau \quad (2.25)$$

C'est-à-dire :

$$q^A = \rho_j \int \chi_{Aj}^* q^A \chi_{Aj} d\tau$$

Où : ρ_i est la population de l'orbitale χ_i

D'après les études faites (9) cette équation peut être utilisée avec satisfaction pour les atomes ayant un nombre atomique relativement grand. Par exemple les résultats pour l'atome de chlore semblent être plus satisfaisants que pour l'azote comme le tableau ci-dessous le montre.

molécule	noyau	q_{valence}	$q_{\text{nuc}} - q_{\text{non-diagonal}}$
HCN	14_N	-1,0932	- 0,0409
ClCN	"	-0,8973	- 0,057
H ₃ N	"	-1,974	0,238
HCl	35_{Cl}	3,845	0,116

Comme les orbitales s ne contribuent pas au gradient du champ, seuls les orbitales p,d,f interviennent dans cette sommation. D'autre part pour des orbitales hydrogénoïdes le gradient du champ provoqué par un orbital d'un nombre principal dépend de l de la manière suivante :

$$q_{nlm=1} = \frac{4}{(1+1)(2+1)(2+3)} \frac{Z^3}{n^2 \cdot a_0^3}$$

Ceci montre que le gradient provenant des électrons d est bien plus faible que celui provenant des électrons p. Pour les atomes polyélectroniques la situation est encore pire car la valeur de $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ est plus faible pour les orbitales d que pour les orbitales p. D'autre part, dans les cas que nous considérons les orbitales d ne rentrent pas en première approximation dans la liaison et ainsi on peut considérer que le gradient provient uniquement des orbitales p. L'équation de Townes et Dailey devient ainsi :

$$q^A = \rho_x \int \chi_{AX}^* q^A \chi_{AX} d\tau + \rho_y \int \chi_{AY}^* q^A \chi_{AY} d\tau + \rho_z \int \chi_{AZ}^* q^A \chi_{AZ} d\tau$$

La symétrie axiale des orbitales p, combinée avec l'équation de Laplace, permet de déduire immédiatement la relation suivante entre les différentes intégrales dans l'équation ci-dessus.

$$\int \rho_1^* q_1 \rho_1 = -\frac{1}{2} \int \rho_1^* q_m \rho_1 = -\frac{1}{2} \int \rho_1^* q_n \rho_1$$

Où, l'indice 1 représente l'axe de symétrie de l'orbitale ρ en question, m et n sont deux autres axes cartésiens. Ainsi, les équations de Townes et Dailey deviennent :

$$\frac{q_{xx}}{q_o} = \rho_x - \frac{1}{2} (\rho_x + \rho_z) \quad (2.26)$$

$$\frac{q_{yy}}{q_o} = \rho_y - \frac{1}{2} (\rho_x + \rho_z)$$

$$\frac{q_{zz}}{q_o} = \rho_x - \frac{1}{2} (\rho_x + \rho_y)$$

Où :

ρ_x , ρ_y et ρ_z sont les populations dans les orbitales x, y et z. q_o est le gradient du champ le long de l'axe de l'orbitale de valence p, il est crée par un électron dans cette orbitale.

$$q_o = \int \chi_z^* q_{zz} \chi_z d\tau \quad (2.27)$$

Malgré le succès de la méthode de Townes et Dailey pour obtenir des informations sur la structure électronique des molécules, on doit être conscient du défaut qu'elle comporte en négligeant les apports des autres électrons au gradient du champ. L'erreur sera malgré cela moins importante si l'on compare deux molécules quasiment identiques (ex: les isomères cis et trans d'une molécule), car on sera plus particulièrement intéressé à la variation du gradient du champ avec les différentes configurations qu'à sa valeur absolue.

4. LES METHODES SEMI-EMPIRIQUES DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES : LA METHODE CNDO

Afin de pouvoir interpréter théoriquement les résultats obtenus par l'expérience, il nous a semblé intéressant d'étudier la structure électronique des isomères cis et trans de certains composés c'est-à-dire lorsque l'atome de chlore se trouve en position axiale ou équatoriale, par la méthode semi-empirique CNDO (complet neglect of differential overlap). A cet effet nous avons utilisé deux programmes d'ordinateur qui nous ont été aimablement transmis, l'un par le professeur M.A. Whitehead, de l'Université de Mc Gill à Montréal, l'autre par le professeur S. Wolfe de la Queen's University à Kingston (Ontario), ce dont nous tenons à les remercier.

Toutes ces méthodes ab-initio ou semi-empiriques sont fondées sur les équations de Roothaan et elles respectent toutes le fait que l'énergie électronique totale E^e du système ainsi que sa fonction d'onde globale ψ sont invariantes à toute transformation orthogonale des orbitales atomiques. En outre elles sont indépendantes du choix du système d'axe. Il est connu que les méthodes ab-initio (non-empiriques), bien que plus exactes que les méthodes semi-empiriques, sont moins à la portée de tous les théoriciens, car elles nécessitent l'emploi de puissantes calculatrices électroniques. La différence entre ces deux types de méthodes de calcul réside surtout dans l'évaluation des intégrales de répulsion. Si, le nombre d'orbitales atomiques de base qui représentent la structure électronique de la molécule est n , le nombre d'intégrales de répulsion à plusieurs centres sera proportionnel à n^4 ce qui est un nombre élevé même dans le cas d'une molécule diatomique.

Les méthodes ab-initio résolvent rigoureusement les équations de Roothann, elles traitent tous les électrons de la molécule et évaluent soigneusement les intégrales de répulsion. Au contraire, dans les méthodes semi-empiriques un certain nombre d'approximations sont effectuées afin de faciliter la résolution des équations de Roothann. Elles ne traitent que les électrons de valence. Quant aux intégrales de répulsion un grand nombre d'entre elles sont négligées et les autres sont évaluées approximativement, soit à l'aide d'autres intégrales soit à l'aide de paramètres empiriques. On espère ainsi pouvoir traiter des molécules plus grosses avec des moyens de calcul plus limités. Le degré des approximations qu'elles contiennent différencie les méthodes semi-empiriques les unes des autres.

Les programmes de calcul permettent la détermination de la fonction d'onde de la molécule à l'état fondamental ainsi que son énergie. Grâce à ces données on peut calculer les propriétés moléculaires telles que : conformation de l'état fondamental, potentiel d'ionisation, barrière de rotation interne, moment dipolaire, moment quadripolaire, etc..

4.1. Equation de Schrödinger

La forme d'équation de Schrödinger indépendante du temps nous est bien connue

$$H\psi = E\psi \quad (4.1)$$

Où :

H = hamiltonien du système

ψ = fonction d'onde du système donnant les fonctions propres à l'opérateur H

E = énergie du système, ses valeurs sont les valeurs propres à l'opérateur H

L'hamiltonien H est la somme des opérateurs d'énergie cinétique pour les noyaux et les électrons ainsi que l'énergie potentielle représentant les interactions coulombiennes. Ceux-ci sont les termes de répulsion pour les paires d'électrons et de noyaux prises deux par deux et le terme d'attraction entre le noyau et l'électron. Pour un système de N noyaux et de n électrons l'hamiltonien total s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_{\text{tot}} = & -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{\mu}^N \frac{z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{r_{ik}} - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_{\mu}^N \frac{1}{M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 \quad (4.2) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^N \sum_{\mu \neq \chi}^N \frac{z_{\mu} z_{\chi} e^2}{R_{\mu\chi}}
 \end{aligned}$$

Où :

indices i, k représentent les électrons

indices μ, χ représentent les noyaux

∇^2 : laplacien

m : masse de l'électron

e : charge de l'électron

M_{μ} : masse du noyau μ

$r_{i\mu}$: distance séparant le i ème électron du μ ème noyau

r_{ik} : " " " " k ème électron

$R_{\mu\chi}$: " " les noyaux μ et χ

z_{μ} et z_{χ} : charges des noyaux μ et χ

Le premier terme dans l'équation (4.2) représente l'énergie cinétique des électrons, le deuxième terme l'énergie potentielle de ces derniers dans le champ des noyaux, le troisième est l'énergie de répulsion interélectronique, le quatrième l'énergie cinétique des noyaux et finalement le dernier terme est celui de répulsion électrostatique entre les noyaux (10) et (11).

La résolution d'équation (4.1) jusqu'à présent n'a pas été faite pour de grosses molécules. Dans ces cas l'on est obligé d'introduire certaines approximations telles que celle de Born-Oppenheimer où le noyau étant beaucoup plus lourd que l'électron est considéré comme figé dans sa position d'équilibre. De ce fait dans l'expression (4.2) le terme représentant l'énergie cinétique du noyau est négligé et l'on pourra résoudre les équations de Schrödinger correspondant aux électrons et aux noyaux séparément.

L'équation de Schrödinger pour les électrons du système étudié sera :

$$(4.3) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu} e^2}{r_{i\mu}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \right] \psi^e = E^e \psi^e$$

Les deux premiers termes contiennent les opérateurs à un électron, tandis que le troisième terme contient un opérateur à deux électrons. La principale difficulté provient de ce dernier et il faut en tenir compte car la répulsion interélectronique n'est pas négligeable. Généralement, on recourt à une approximation sur la fonction d'onde électronique ψ^e afin d'obtenir une solution rapprochée de l'équation de Schrödinger

pour ce système. La manière la plus simple pour décrire la fonction d'onde totale du système est d'écrire :

$$\psi^e(1,2, \dots n) = \psi_1^{(1)} \psi_2^{(2)} \dots \psi_n^{(n)} \quad (4.4)$$

un tel produit de fonctions monoélectroniques est connu sous le nom de "produit de Hartree". C'est le modèle de "particules indépendantes" où chaque électron se meut de manière indépendante dans le champ électrostatique créée par les noyaux et le champ électronique créée par les électrons. Ce modèle n'est toutefois pas satisfaisant car il ne tient pas compte du spin électronique et par conséquent non plus du principe de Pauli qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons.

Pour décrire une fonction d'onde antisymétrique, il est nécessaire de tenir compte du spin électronique. Chaque ψ_i est alors fonction d'un terme spatial et d'un terme du spin

$$\psi_i(X,Y,Z; \zeta) = \phi_i(X,Y,Z) \eta_i(\zeta) \quad (4.5)$$

où:

$$\begin{aligned} \phi_i(X,Y,Z) &= \text{partie spatiale} \\ \eta_i(\zeta) &= \text{partie du spin} \end{aligned}$$

Finalement la fonction d'onde totale antisymétrique d'un système à n électrons s'écrit comme le déterminant de Slater de n spin-orbitales du type (4.5)

$$\psi^e(1,2,\dots,n) = N \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} & \psi_1^{(2)} & \dots & \psi_1^{(n)} \\ \psi_2^{(1)} & \psi_2^{(2)} & \dots & \psi_2^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n^{(1)} & \psi_n^{(2)} & \dots & \psi_n^{(n)} \end{vmatrix} \quad (4.6)$$

N étant le facteur de normalisation.

Ce déterminant peut être écrit sous la forme abrégée :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \begin{vmatrix} \psi_1^{(1)} & \alpha^{(1)} & \psi_1^{(2)} & \beta^{(2)} & \dots & \psi_n^{(2n)} & \beta^{(2n)} \end{vmatrix} \quad (4.7)$$

Il n'est bien entendu pas la solution exacte de l'équation de Schrödinger, puisque l'on a considéré les électrons comme des particules indépendantes; d'autre part une somme de produit des termes monoélectroniques n'est certainement pas la solution de l'équation de Schrödinger contenant les opérateurs à deux électrons. De ce fait l'énergie moyenne correspondante à la fonction d'onde du type (4.7) sera toujours plus grande que l'énergie de l'état fondamental dans l'équation de Schrödinger (Principe de variation). Cette différence est de l'ordre de 0,5 à 1% en valeur relative, ce qui peut être considérable dans certains cas. Cette erreur provient des approximations de Born-Oppenheimer et surtout de celle d'orbitale. Les spins-orbitales de Hartree-Fock diffèrent des fonctions propres exactes de l'hamiltonien (4.2) par le fait qu'elles négligent la corrélation électronique résultant des positions instantanées des électrons. En effet, les

électrons situés dans la même orbitale et ayant la même partie spatiale exercent l'un sur l'autre des forces répulsives dépendant fortement de leurs positions instantanées. Or dans le modèle de "Particules indépendantes" de Hartree-Fock cet effet est quasiment négligé. Dans le cas des électrons à spin parallèle, le terme de corrélation est en grande partie contenu dans les termes d'échange. L'énergie de corrélation d'un état par rapport à un hamiltonien non-relativiste H est définie comme la différence entre la valeur propre exacte de cet hamiltonien et l'énergie de cet état calculé d'après l'approximation de Hartree-Fock.

$$E_{\text{corr}} = \langle H \rangle - H_{\text{HF}}^e \quad (4.8)$$

E_{corr} est toujours négative et le fait d'en tenir compte amène une amélioration à l'énergie de Hartree-Fock.

Pour calculer l'énergie électronique qui est la somme des valeurs moyennes des hamiltoniens à un et à deux électrons, il faut tout d'abord trouver l'expression de ces hamiltoniens sur une base de déterminants de Slater. Cette évaluation étant relativement longue, nous allons passer à l'expression finale de l'énergie électronique :

$$E^e = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.9)$$

où :

H_{ii} = énergie d'un électron situé dans l'orbital moléculaire ϕ_i et placé dans le champ des noyaux

J_{ij} = interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j sans tenir compte de leur spin

K_{ij} = intégrale d'échange réduisant l'interaction coulombienne de deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j ayant des spins parallèles.

On peut définir l'énergie ϵ_i d'un électron dans le ième orbital moléculaire ϕ_i et ayant une interaction avec les autres $(2n-1)$ électrons de la manière suivante :

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.10)$$

En supposant qu'il n'y ait pas de réorganisation de $(2n-1)$ électrons après l'ionisation, ϵ_i représente alors le potentiel d'ionisation d'un électron dans l'orbital. C'est notamment le théorème de Koopman. En tenant compte de l'expression (4.10) l'énergie électronique sera écrite comme :

$$E^e = 2 \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.11)$$

On remarque que l'énergie électronique totale n'est pas la somme des énergies des électrons pris chacun séparément placé dans son orbital, car cette somme tient compte deux fois de l'énergie totale de répulsion interélectronique. Le deuxième terme de l'équation (4.11) sert donc à corriger cette erreur.

4.2. Equations de Hartree-Fock

Une fois que la forme de la fonction d'onde du système à $2n$ électrons ainsi que son énergie électronique sont connues, il faut procéder à la détermination des orbitales spatiales ϕ_i de ce système. Si l'on impose à ces fonctions d'onde à un électron d'être orthonormées, alors les équations différentielles de Hartree-Fock que l'on obtient en appliquant le principe de variation à l'expression de l'énergie électronique totale donnent les formes optimales de ces orbitales moléculaires.

Le procédé utilisé est auto-cohérent car l'hamiltonien à 2 électrons dépend des fonctions que l'on cherche. Il faut donc résoudre les équations de Hartree-Fock par itérations successives, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'énergie totale du système soit minimum. Cette valeur n'est qu'une valeur approchée pour la fonction d'onde ψ ; les orbitales moléculaires ainsi obtenues sont connues sous le nom des orbitales auto-cohérentes ou de Hartree-Fock. La résolution de ce problème est possible en appliquant le principe de variation et en utilisant la méthode des multiplicateurs indéterminés appelés "multiplicateurs de Lagrange".

$$G = E^e - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_i S_{ij} \quad (4.12)$$

En remplaçant E^e par sa valeur en (4.11)

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \epsilon_{ij} S_{ij} \quad (4.13)$$

où :

ϵ_{ij} = multiplicateurs de Lagrange

$$S_{ij} = \int \phi_i^{(1)} \phi_j^{(1)} d\tau_1 = \delta_{ij}$$

Au point stationnaire de la fonction G la variation de cette dernière est nulle, la conséquence sera l'équation (4.14)

$$\delta G = 2 \sum_i \delta H_{ii} + \sum_i \sum_j (2 \delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta S_{ij} \quad (4.14)$$

avec

$$\delta H_{ii} = \int \delta \phi_i^{(1)} H^{(1)} \phi_i^{(1)} d\tau_1 + \int \phi_i^{(1)} H^{(1)} \delta \phi_i^{(1)} d\tau_1$$

$$\begin{aligned} \delta J_{ij} &= \int \delta \phi_i^{(1)} J_j^{(1)} \phi_i^{(1)} d\tau_1 + \int \delta \phi_j^{(1)} J_i^{(1)} \phi_j^{(1)} d\tau_1 \\ &+ \int \phi_i^{(1)} J_j^{(1)} \delta \phi_i^{(1)} d\tau_1 + \int \phi_j^{(1)} J_i^{(1)} \delta \phi_j^{(1)} d\tau_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta K_{ij} &= \int \delta \phi_i^{(1)} K_j^{(1)} \phi_i^{(1)} d\tau_1 + \int \delta \phi_j^{(1)} K_i^{(1)} \phi_j^{(1)} d\tau_1 \\ &+ \int \phi_i^{(1)} K_j^{(1)} \delta \phi_i^{(1)} d\tau_1 + \int \phi_j^{(1)} K_i^{(1)} \delta \phi_j^{(1)} d\tau_1 \end{aligned}$$

où :

$$J_j^{(1)} = \int \phi_j^{(2)} \frac{e}{r_{12}} \phi_j^{(2)} d\tau_2$$

$$K_j^{(1)} \phi_i^{(1)} = \left[\int \phi_j^{(2)} \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i^{(2)} d\tau_2 \right] \phi_j^{(1)}$$

$$\delta S_{ij} = \int \delta \phi_i^{(1)} \phi_j^{(1)} d\tau_1 + \int \phi_i^{(1)} \delta \phi_j^{(1)} d\tau_1$$

De cette manière l'expression (4.14) devient :

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \phi_i \left[H^{\text{core}}_{\phi_i} + \sum_j (2 J_j - K_j) \phi_i - \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \right] d\tau + 2 \sum_i \int \left[\phi_i H^{\text{core}} \right. \quad (4.15)$$

$$\left. + \phi_i \sum_j (2 J_j - K_j) - \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \right] \delta \phi_i d\tau = 0$$

Donc pour que cette expression soit égale à zéro, il faut que les quantités entre [] soient séparément égales à zéro. Les opérateurs H^{core} , J_j et K_j étant hermitiens et les deux expressions entre [] étant égales on peut écrire l'équation différentielle de Hartree-Fock:

$$\left[H^{\text{core}} + \sum_j (2 J_j - K_j) \right] \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad (4.16)$$

La quantité entre [] est connue sous le nom d'opérateur de Hartree-Fock, F. Alors l'équation (4.16) devient :

$$F \phi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.17)$$

avec

$$F = H^{\text{core}} + \sum_j (2 J_j - K_j)$$

D'après Pople et Beveridge (10) la matrice hermitienne ϵ_{ij} peut être ramenée à une forme diagonale par une transformation orthogonale. En appliquant cette transformation aux orbitales ϕ_i , les équations différentielles (4.17) de Hartree-Fock deviennent des problèmes à valeurs propres. L'expression (4.17) s'écrit dans ce cas comme ci-dessous:

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (4.18) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Les équations (4.18) sont des équations de Hartree-Fock, elles exigent que les meilleures orbitales moléculaires soient des fonctions propres de l'opérateur de Hartree-Fock, F . La résolution des équations de Hartree-Fock est faite par la méthode du champ auto-cohérent. C'est-à-dire de façon itérative. On part des fonctions d'essai $\phi_1^{(0)} \phi_2^{(0)} \dots \phi_n^{(0)}$ qui permettent tout d'abord l'évaluation de $F^{(1)}$, les fonctions propres de $F^{(1)}$ forment un nouvel ensemble des fonctions d'essai $\phi_1^{(1)} \phi_2^{(1)} \phi_n^{(1)}$ qui détermine à son tour l'hamiltonien $F^{(2)}$, et ainsi de suite jusqu'à ce que les fonctions propres $\phi_i^{(m)}$ et les valeurs propres $\epsilon_i^{(m)}$ restent pratiquement inchangées par rapport au $\phi_i^{(m-1)}$ et $\epsilon_i^{(m-1)}$. On dit alors que les orbitales ϕ_i sont auto-cohérentes.

4.3. Equations de Roothaan

Les équations de Hartree-Fock ne peuvent être résolues rigoureusement que pour les atomes, car cette technique fournit les orbitales moléculaires sous forme de tabulation ce qui devient très compliqué lorsqu'il s'agit des molécules. C'est pour cette raison que dans ces cas on emploie le plus souvent l'approximation LCAO (linear combination of atomic orbitals) pour résoudre les équations de Hartree-Fock, selon

la méthode de Roothaan (10) et (11)

Dans cette méthode les orbitales moléculaires sont construites à partir d'un nombre limité de fonctions de base. Ces dernières sont appelées "orbitales atomiques" bien qu'elles ne soient pas toujours des orbitales de l'atome isolé. Le choix de la base est important, car la précision avec laquelle les orbitales moléculaires sont obtenues en dépend. Il existe trois types de base : base minimale, base étendue et base de valence. C'est la dernière qui est utilisée comme base dans les méthodes semi-empiriques. Dans cette base on ne prend que les orbitales de la couche de valence de chaque atome. Par exemple pour la méthode de LiH on tient compte des fonctions atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ du lithium et de la fonction $1s$ de l'hydrogène. Dans la formulation de Roothaan les orbitales moléculaires fondées sur une base limitée et pour un système à $2n$ électrons (couche fermée) s'écrivent :

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (4.19)$$

Les indices latins correspondent aux orbitales moléculaires et les indices grecs correspondent aux orbitales atomiques.

m = nombre d'orbitales atomiques de base

$C_{\mu i}$ = coefficient à déterminer

χ = orbitale atomique réelle

ϕ = orbitale moléculaire

Les orbitales moléculaires ϕ_i doivent être orthonormées. Cela implique :

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^{(1)} \chi_{\nu}^{(1)} d\tau_1$$

Cette condition nécessite que m , le nombre d'orbitales atomiques de base soit plus grand ou égal au nombre d'orbitales moléculaires occupées.

$S_{\mu\nu}$ = intégrale de recouvrement des orbitales atomiques χ_μ et χ_ν

Partant de l'équation (4.19) et à l'aide des intégrales portant sur des orbitales atomiques on parviendra à l'énergie électronique totale. Le procédé est semblable à celui utilisé pour les équations de Hartree-Fock. C'est pour cette raison que nous nous contenterons à l'expression finale de l'énergie électronique totale selon Roothaan :

$$E^e = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \quad (4.20)$$

avec

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \left[\langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\rho \rangle \right]$$

Les valeurs des coefficients $C_{\mu i}$ sont obtenues en appliquant le principe de variation à l'expression (4.20) C'est-à-dire en minimisant l'énergie électronique totale.

Ainsi les équations de Roothaan sont obtenues

$$\sum_{\nu} \left[F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} \right] C_{\nu i} = 0$$

avec

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (4.21)$$

Les équations de Roothaan sont des équations algébriques et non pas comme les équations de Hartree-Fock des équations différentielles. La forme matricielle des équations de Roothaan

est :

$$F C = S C E \quad (4.22)$$

E étant la matrice diagonale construite sur les ϵ_i , les éléments non-diagonaux sont nuls. En faisant une transformation matricielle on arrive à l'équation (4.23) en posant $C^t = S^{1/2} C$

$$F^t C^t = C^t E \quad (4.23)$$

C'est un problème de valeurs propres et de vecteurs propres, les coefficients $C_{\mu i}$ peuvent être déterminés alors par la relation suivante :

$$C = S^{-1/2} C^t \quad (4.24)$$

Les équations de Roothaan doivent être résolues de façon itérative, le nombre de solutions que l'on obtient est égale au nombre des orbitales atomiques c'est-à-dire $m, m \gg n$. On peut alors peupler de 2 électrons les n orbitales ayant l'énergie la plus faible. Les équations de Roothaan sont le point de départ pour les différentes techniques de calcul basées sur la théorie des orbitales moléculaires.

La méthode CNDO est une méthode semi-empirique ne traitant explicitement que les électrons de valence; le noyau avec les électrons des couches intérieures forment un coeur. Cette méthode est basée sur l'approximation ZDO (zéro-differential) overlap) selon laquelle le recouvrement $S_{\mu\nu}$ ($\mu \neq \nu$) entre les orbitales atomiques μ et ν est nul.

approximation 1 :

On néglige les intégrales de recouvrement (ZDO) pour autant que $\mu \neq \nu$

$$\chi_{\mu}^{(1)} \chi_{\nu}^{(1)} d\tau = 0$$

Cela vaut dire que :

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \int \chi_{\mu}^{(1)} \chi_{\nu}^{(1)} d\tau_1 = \delta_{\mu\nu}$$

$\delta_{\mu\nu}$ est le symbole de Kronecker.

La conséquence de cette approximation est de pouvoir négliger un grand nombre d'intégrales à quatre centres du type :

$$\langle \mu\nu | \lambda\rho \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\rho} = \iint \chi_{\mu}^{(1)} \chi_{\nu} \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\lambda}^{(2)} \chi_{\rho}^{(2)}$$

$$d\tau_1 d\tau_2 \equiv \gamma_{\mu\lambda}$$

Par contre, les intégrales du type $H_{\mu\nu}$ ne sont pas négligées lorsque $\mu \neq \nu$, car elles contiennent la notion de liaison entre les atomes A et B auxquels appartiennent les orbitales atomiques χ_{μ} et χ_{ν} . L'évaluation de ces intégrales appelées "intégrales de résonance" est fait empiriquement. Le fait que $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ modifie les équations de Roothaan de la manière suivante :

$$(F - IE)C = 0$$

où :

I = matrice d'identité remplaçant $S_{\mu\nu}$

C = matrice orthogonale

Si, dans un système à 2n électrons, il existe la relation ci-dessous

$$2n = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$

avec $P_{\mu\nu}$ = matrice de population, alors dans le cas présent où l'on ne tient compte que des N électrons de valence, on

peut écrire :

$$\sum_{\mu}^m P_{\mu\mu} = N$$

Les éléments diagonaux et non-diagonaux de la matrice de Hartree-Fock seront :

$$\mu = \nu : F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$$

$$\mu \neq \nu : F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$$

Une propriété importante des orbitales moléculaires est leur invariance aux transformations que subissent les fonctions de base. Cependant dans l'approximation ZDO, l'équation de Roothaan ne sera pas invariante à ces transformations par exemple en faisant tourner les axes des x et y de 45° autour de l'axe OZ une des intégrales à quatre centres tel que $\gamma_{\mu\nu}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle 2P_{x'A} 2P_{y'A} | 2S_B 2S_B \rangle &= -1/2 \langle 2P_{xA} 2P_{xA} | 2S_B 2S_B \rangle \\ &+ 1/2 \langle 2P_{yA} 2P_{yA} | 2S_B 2S_B \rangle \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned} | 2P_{x'A} \rangle &= 2^{-1/2} | 2P_{xA} \quad 2P_{yA} \rangle \\ | 2P_{y'A} \rangle &= 2^{-1/2} | -2P_{xA} \quad 2P_{yA} \rangle \end{aligned}$$

Dans l'approximation de ZDO le membre de gauche est nul, mais les membres de droite ne le sont pas. Pour qu'ils soient aussi nuls, c'est-à-dire qu'il y ait l'invariance à la rotation, il faut introduire d'autres approximations.

approximation 2 :

On considère que les intégrales du type $\gamma_{\mu\nu}$ ne dépendent pas de la nature des orbitales ϕ_μ et ϕ_ν mais uniquement des atomes A et B auxquels ϕ_μ et ϕ_ν appartiennent

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB}$$

γ_{AB} : intégrale de répulsion moyenne entre un électron dans une orbitale de valence d'atome A et un autre dans une orbitale de valence de l'atome B.

S'il s'agit de deux orbitales atomiques appartenant au même atome, l'approximation sera également valable mais l'on doit écrire γ_{AA} .

Après l'approximation 2, les éléments diagonaux et non diagonaux de la matrice de Hartree-Fock deviennent :

$$\mu = \nu : F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{AA} \gamma_{AA} + P_{AA} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}$$

$$\mu \neq \nu : F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

avec

$$P_{AA} = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu}$$

approximation 3 :

Cette approximation se porte sur la matrice $H_{\mu\nu}$ de l'hamiltonien du coeur qui est la somme de l'énergie de l'électron dans le coeur A et de l'énergie d'interaction du même électron avec les coeurs de tous les atomes y compris le sien.

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_B V_B | \nu \rangle$$

Cette équation est décomposable en deux termes d'énergie qu'elle décrit :

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \nu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle$$

$$\text{Si, } U_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \nu \rangle$$

alors :

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \nu \rangle$$

Nous allons prendre séparément les termes diagonaux et non-diagonaux en considération.

a- termes diagonaux :

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB}$$

$V_{AB} = \langle \mu | V_B | \mu \rangle$ = potentiel d'interaction entre un électron de valence de l'atome A et le coeur de l'atome B.

$U_{\mu\mu}$ = grandeur atomique que l'on évalue empiriquement.

b- termes non-diagonaux :

Il existe deux cas selon que χ_μ et χ_ν appartiennent au même atome ou aux atomes différents. Si, χ_μ et χ_ν appartiennent au même atome, en supposant que leurs orbitales atomiques sont du type s,p,d,... et non pas des orbitales hybrides, le terme $U_{\mu\nu}$ sera nul et cela pour des raisons de symétrie.

De plus en appliquant l'hypothèse de ZDO, le terme

$\langle \mu | v_B | \nu \rangle$ sera nul aussi. Cela conduit à $H_{\mu\nu} = 0$ dans le cas où χ_μ et χ_ν appartiennent au même atome.

Si, χ_μ et χ_ν appartiennent à des atomes différents, par exemple à A et à B $H_{\mu\nu} \neq 0$, car ces termes contiennent la notion de la liaison entre ces deux atomes et l'approximation ZDO n'est pas applicable. On remplace dans ce cas la valeur $H_{\mu\nu}$ par une constante β_{AB}^0 qui ne dépend que de la nature des atomes A et B dont la valeur sera déterminée empiriquement.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

Les éléments de la matrice de Hartree-Fock s'écrivent de cette manière :

$$\mu = \nu : F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB})$$

$$\mu \neq \nu : F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}$$

Il reste à déterminer les paramètres γ_{AB} , γ_{AA} , $U_{\mu\mu}$, V_{AB} et β_{AB}^0

Plusieurs méthodes de calcul existent et les résultats finaux sont différents selon la méthode utilisée. Les calculs de CNDO que nous avons effectués sont basés sur deux manières différentes d'évaluer ces paramètres. Celle de Boyd et Whitehead (10) et (13) et celle de Pople et Santry (10).

Il faut noter en passant que la méthode de Boyd et Whitehead donne de meilleurs résultats lorsqu'elle est appliquée aux molécules diatomiques.

4.4 Différences entre les paramètres de Boyd et Whitehead et ceux de Pople et Santry

4.4.1 Intégrales de répulsion électronique à deux centres γ_{AB}

a: Boyd et Whitehead reprennent l'hypothèse d'Ohno pour le calcul de γ_{AB}

$$\gamma_{AB} = (R_{AB}^2 + a^2)^{-\frac{1}{2}}$$

où : $a = \frac{2}{\gamma_{AA} + \gamma_{BB}}$

R_{AB} = distance entre les noyaux A et B.

γ_{AA} et γ_{BB} étant des constantes déterminées à partir des valeurs expérimentales de Hinzé et Jaffe ou Hartree-Fock.

b: Pople et Santry les calculent en se basant sur les orbitales les plus simples c'est-à-dire les orbitales s.

$$\gamma_{AB} = \iint s_A^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Ce qui n'est plus très bien justifié lorsque l'on passe à des atomes contenant d'autres électrons que les électrons s.

4.4.2. Intégrales d'attraction électron-cœur V_{AB}

a: Boyd et Whitehead ainsi que Pople et Santry les calculent d'après l'équation ci-dessous

$$V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB}$$

Z_B étant la charge du coeur de l'atome B.

L'équation ci-dessus représente l'interaction d'un électron de valence de l'atome A avec les Z électrons du coeur de l'atome B. On peut remarquer qu'un électron de valence de l'atome A est influencé de la même manière par les électrons de valence de l'atome B que par le coeur de cet atome B. Bien que l'équation utilisée pour le calcul de V_{AB} soit la même dans les deux méthodes, les valeurs obtenues sont différentes et cela à cause de différence de méthode utilisée pour la détermination de γ_{AB} .

4.4.3. Intégrales du coeur $U_{\mu\mu}$

a: Boyd et Whitehead les calculent d'après les paramètres de Hinzé et Jaffe 13 . Ils ontienent la valeur moyenne de U pour les orbitales s et les orbitales p séparément.

b: Pople et Santry calculent les intégrales du coeur de la même manière pour les orbitales s que pour les orbitales p.

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA}$$

où : I_{μ} = potentiel d'ionisation de l'orbitale μ

A_{μ} = affinité électronique de l'orbitale μ

4.4.4. Intégrales de résonance $H_{\mu\nu}$

a: Boyd et Whitehead les calculent soit en prenant les valeurs de potentiel d'ionisation données par Hinzé et Jaffe soit en prenant celles de Hartree-Fock selon l'équation ci-dessous :

$$H_{\mu\nu} = - \beta_{AA} S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu})$$

I_{μ} et I_{ν} sont des potentiels d'ionisation.

b: Pople et Santry les calculent d'après l'équation suivante:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$$

$$\text{et } \beta_{AB}^0 = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0)$$

β_A^0 et β_B^0 sont des constantes caractéristiques pour les atomes A et B.

4.4.5. Energie de répulsion des coeurs N_{AB}

a: Boyd et Whitehead les calculent selon l'équation ci-dessous:

$$N_{AB} = \lambda_{AB} (Z_A Z_B / R_{AB}) + (1 - \lambda_{AB}) Z_A Z_B \gamma_{AB}$$

$$\text{avec } \lambda_{AB} = e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}$$

α_{AB} = paramètre de répulsion des coeurs A et B.

b: Pople et Santry utilisent la formule de répulsion électrostatique classique :

$$N_{AB} = Z_A Z_B / R_{AB}$$

Z_A et Z_B étant les coeurs des atomes A et B, ils sont considérés comme des charges ponctuelles.

5. PARTIE EXPERIMENTALE

5.1. Composés étudiés

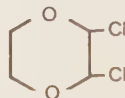
Les composés étudiés ont été soit synthétisés dans nos laboratoires, soit obtenus directement dans le commerce. Cependant, une partie nous a été envoyée par d'autres laboratoires de recherche.

Leur pureté a été contrôlée par la Résonance magnétique nucléaire à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer R12.

5.2. Synthèse des produits

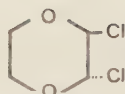
5.2.1. α -chloroéthers

cis-2,3-dichlorodioxane (15)



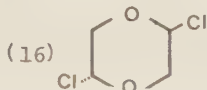
Un mélange (1:1) de dioxane purifié et de tetrachlorure de carbone sec est mis à reflux, on fait passer un faible courant de Cl_2 à travers cette solution pendant quatre heures. Le ballon contenant la solution est éclairé par une lampe de UV Hanovia, pression moyenne à une distance d'environ 15 Cm. La température à l'intérieur de la solution est entre $82-90^\circ \text{C}$. A la fin de la chloruration on fait passer un courant d'azote pendant 30 minutes à travers de cette solution pour enlever le HCl formé ainsi que l'excès de Cl_2 . Le solvant est évaporé sous pression et un mélange de pentane-éther (2:1) est ajouté. Les cristaux de cis-2,3-dichlorodioxane se forment en laissant la solution dans un bain de sel-glace. Le produit pur est obtenu après plusieurs recristallisations successives dans un mélange de pentane-éther. Les cristaux blancs ont $\text{P.F.} = 53,5-54^\circ \text{C}$. La pureté est contrôlée à l'aide du spectre de la résonance magnétique nucléaire ainsi que l'analyse élémentaire.

Trans-2,3-dichlorodioxane



Le trans-2,3-dichlorodioxane a été obtenu de la maison Aldrich. Il a été recristallisé deux fois dans un mélange de tétrachlorure de carbone-pentane. P.F.=30,5-31° C.

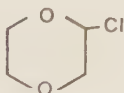
Trans-2,5-dichlorodioxane



Dans un ballon à trois cols, muni d'un agitateur, on introduit 100 cc de dioxane purifié et 100 cc de tétrachlorure de carbone sec, le ballon est placé dans un bain de sel-glace. On fait passer un courant de Cl₂ à travers la solution pendant 50 heures le ballon de réaction est éclairé par une lampe UV Hanovia, à pression moyenne située à une distance de 10 à 15 cm. Après 30 heures de chloruration les cristaux de trans-2,5-dichlorodioxane apparaissent, une fois que la réaction est complète on filtre le solide blanc et on le recristallise dans du tétrachlorure de carbone à chaud. Les cristaux de trans-2,5-dichlorodioxane sont blancs P.F.=123-124° C.

2-chlorodioxane

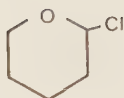
(17)



Dans un ballon à trois cols muni d'agitateur et placé dans un bain de glace, on introduit 6,5 grammes de P-dioxène purifié. Un faible courant de HCl passe à travers la solution, plusieurs distillations successives du produit brut cède du monochlorodioxane pur P.E.=63° C à 14 mm Hg.

2-chlorotetrahydropyrane

(18)



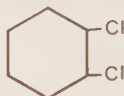
84 grammes de dihydropyrane a été refroidi à 0° C, on fait passer un courant de HCl à travers cette solution jusqu'à l'absorption de 34 grammes de HCl. La température du bain est maintenue à 0° C au moyen d'un bain glace-eau. Le mélange final a été distillé à 16 mm Hg, le chlorotetrahydropyrane a été récolté à 45,5-46° C.

Nous remercions le Dr. L.A. Cort de l'Université de Surrey, Angletterre de nous avoir envoyé les trois dérivées tetrachlorées trans-syn-trans, cis-trans et cis-anti-cis-2,3,5,6-tetrachlorodioxanes ainsi que le professeur E.T. Mc Bee de l'Université Lafayette, Indiana pour les isomères p- et m- fluoro ω, ω, ω -trichloroanisoles.

5.2.2. Dérivées chlorés des systèmes carbocycliques

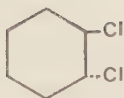
Cis-1,2-dichlorocyclohexane

(31)



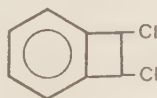
Une solution de 40,4 gr (0,3 mole) de trans-cyclohexane chlorohydrine et 7,9 gr (0,1 mole) de pyridine sec est ajoutée goutte à goutte à 71,4 gr (0,6 mole) de chlorure de thionyle. L'addition est suivie de trois heures de reflux, à la suite duquel on l'hydrolyse avec un mélange eau-glace. La phase huileuse est recueillie et diluée avec du chlorure de méthylène et lavée avec de l'eau. Selon (31) une distillation avec la colonne de Fenske est suffisante pour séparer les deux isomères cis et trans. Etant donné que nous n'avons pas réussi à obtenir une séparation parfaite par cette méthode, nous avons procédé par la méthode de chromatographie en phase gazeuse effectué grâce à la maison Firmenich, Genève.

Trans-1,2-dichlorocyclohexane



Ce produit a été obtenu de la maison Aldrich, Europe.
Nous l'avons distillé une fois, les spectres IR et RMN
ont montré un degré de pureté suffisant à nos exigences.

cis et trans-1,2-dichlorobenzocyclobutènes (21)



Il s'agit d'une réaction d'addition cyclique entre le
benzyne et le cis-1,2-dichloro éthylène. Le benzyne se
forme à partir du chlorhydrate de diazonium de benzène
carboxylé que nous avons préparé au préalable selon (22)

Dans un ballon muni d'agitateur nous avons introduit 6,1 gr
(0,033 mole) de chlorhydrate de diazonium de benzène car-
boxylé, 75 ml (0,35 mole) de 1,2-dichloroéthane, 5 ml
(0,07 mole) d'oxyde de propylène et 39 ml (0,52 mole) de
cis 1,2-dichloroéthylène. Le mélange est mis à reflux.
Après une heure et demie l'évolution du gaz a cessé et la
couleur de la solution est devenue rouge claire. Le mélange
de réaction est filtré et les solvants sont évaporés. Nous
avons purifié le produit final en le distillant. Les spectres
RMN ont montré la présence des deux isomères cis et trans
1,2-dichlorocyclobutène dans les proportions 1:4. En laissant
le mélange des isomères dans le congélateur à -20°C ,
nous avons remarqué la formation des cristaux blancs
P.F. = $91-92^{\circ}\text{C}$,

Les spectres RMN ont révélé qu'il s'agit de l'isomères cis.
Afin d'obtenir l'isomère trans pur, nous avons procédé à
plusieurs distillations successives du mélange de réaction
mais, nous n'avons pas réussi à obtenir le trans-1,2-dichlo-
robenzocyclobutène pur. En effet l'isomère cis a toujours
été présent. La séparation quantitative a été effectuée par

la maison Firmenich grâce au Dr. A. Thomas que nous voudrions remercier.

Conditions de séparation :

appareil : Chromatographe en phase gazeuse GT 226

colonne : SO MB 10%

Chr. W 60 80 a w

3m 8mm inox

température: 150° C à 200° C avec augmentation 5°/min.

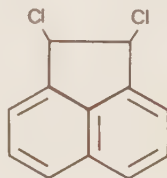
température d'injection : 190° C

température de détection : 210° C

température de sortie : 220° C

flux : 100 ml/min.

Le trans-1,2-dichlorobenzocyclobutène est un liquide incolore. Il se cristallise à - 20° C.



Cis et trans-1,2-dichloroacénaphthènes

Cis-1,2-dichloroacénaphthène (24)

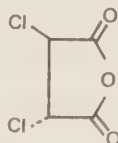
Dans un tube d'analyse couvert par du papier d'aluminium et placé dans un bain d'eau-glace, on introduit 1,0 gr (0,66 mole) d'acénaphthylène purifié et 15 ml (0,168 mole) de benzène sec. On fait passer un faible courant de chlore pendant 20 minutes à travers la solution. A la fin de la réaction on enlève le solvant par évaporation et le solide restant est lavé avec de l'éther de pétrole. Plusieurs recristallisations de ce produit donnent 0,2 gr de cis-1,2-dichloroacénaphthène P.F.=116° C.

Trans-1,2-dichloroacénaphthène

(24)

3 gr (0,02 mole) d'acénaphthylène, 0,15 gr (0,0007 mole) de 1,3,5 trinitrobenzène et 120 ml de chloroforme sec sont mis à reflux. On ajoute 7 gr (0,026 mole) de dichlorure d'iodobenzène dans l'intervalle de quatre heures. Pour que la réaction soit complète il faut laisser la solution à reflux encore environ une heure et demie après avoir additionné le dichlorure d'iodobenzène.

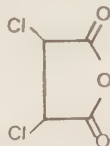
A la fin de la réaction, on enlève le solvant par évaporation et le résidu huileux est extrait par l'éther de pétrole P.E.=40-60° C. Ce dernier est à son tour évaporé et le solide restant est recristallisé plusieurs fois dans de l'éthanol aqueux. Le trans-1,2-dichloroacénaphthène se cristallise en aiguilles blanches P.F.=67-68° C.



Anhydride-dl-dichlorosuccinique

(25)

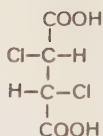
5 gr (0,1 mole) d'anhydride maléique sont mis en solution dans 50 ml de chloroforme. On fait passer à travers cette solution un courant de Cl₂. Le résultat de la chloruration est introduit dans une ampoule à sceller que nous avons soumise aux radiations solaires. Quelques heures sont suffisantes pour que la solution soit décolorée. Le solvant est enlevé par évaporation et le solide restant est recristallisé dans du tetrachlorure de carbone.



Anhydride meso-dichlorosuccinique

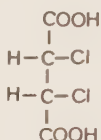
L'existence de cette anhydride est mise en évidence par Erickson (26) à l'aide des spectres de résonance magnétique nucléaire mais nous n'aurons pas réussi à l'isoler.

Acide-dl-dichlorosuccinique



Il est obtenu par l'hydrolyse de l'anhydride-dl-dichloro succinique (26)

Acide meso-dichlorosuccinique



Cet acide est un produit de la maison K & K que nous avons obtenu par Chemodrog A.G. Zurich.

Nous remercions le Dr. S. Masson de l'Université de Caen, France pour sa précieuse collaboration en nous envoyant les dérivées chlorées cabocycliques VII,VIII,IX,X,XI,XIX, et XX ainsi que les isomères cis et trans de dichlorocycloheptane et de dichlorocyclooctane (tableau 6.5).

Nous remercions également le Dr. Kalvoda de Ciba-Geigy à Bâle et le Dr. C.A. de Mey pour l'envoi des quatres dérivées chlorées des stéroïdes XXI, XXII, XXIII, XXIV et les 1e,2e, 3e, 4e, 5e, 6e, 1a, 2a, 3e, 4e, 5e, 6e-hexachlorophenylcyclohexanes.

5.2.3. Trichlorotoluène substitués

Tous ces composés ont été obtenus de la maison Aldrich, nous les avons purifiés avant de les soumettre aux expériences RQN.

6. RESULTATS EXPERIMENTAUX

6.1. Mesure des spectres de résonance quadripolaire.

6.1.1. Appareillage

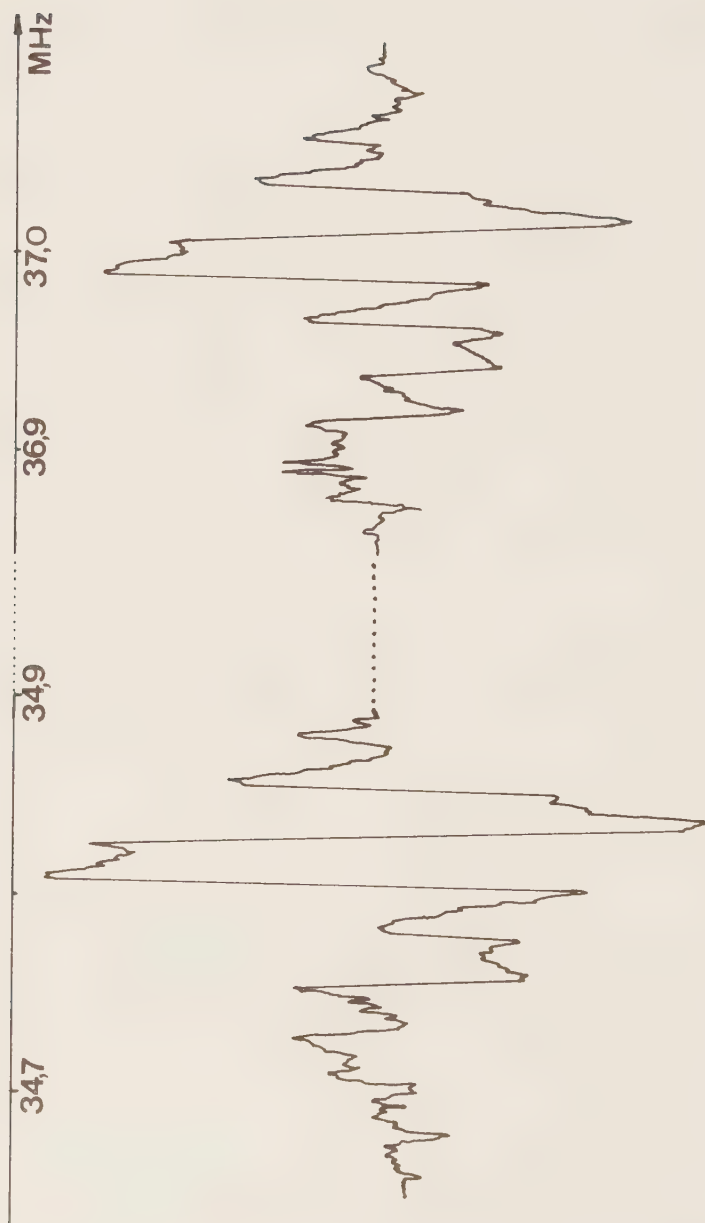
Le spectromètre utilisé est un spectromètre superrégénatif DECCA. Un tel spectromètre, bien qu'étant très sensible, présente le désavantage que le spectre de résonance consiste en une bande centrale entourée symétriquement par une série de satellites d'intensité progressivement plus faible, séparés de la raie centrale par des multiples de la fréquence de quench. Ceci peut rendre difficile la mesure de deux raies d'absorption proches mais différentes. La fréquence de quench peut être variée entre 10 et 50 kHz et un dispositif spécial, la modulation de fréquence de quench, permet d'éliminer les satellites au prix d'une certaine diminution de la sensibilité de l'appareil.

La fréquence d'une raie étant mesurée d'une part par rapport aux harmoniques d'un oscillateur à quartz interne, d'autre part par une fréquencesmètre Hewelett-Packard 5302A. Le spectromètre peut fonctionner soit en modulation de fréquence soit en modulation magnétique (modulation Zeeman), ce dernier mode était le plus souvent employé.

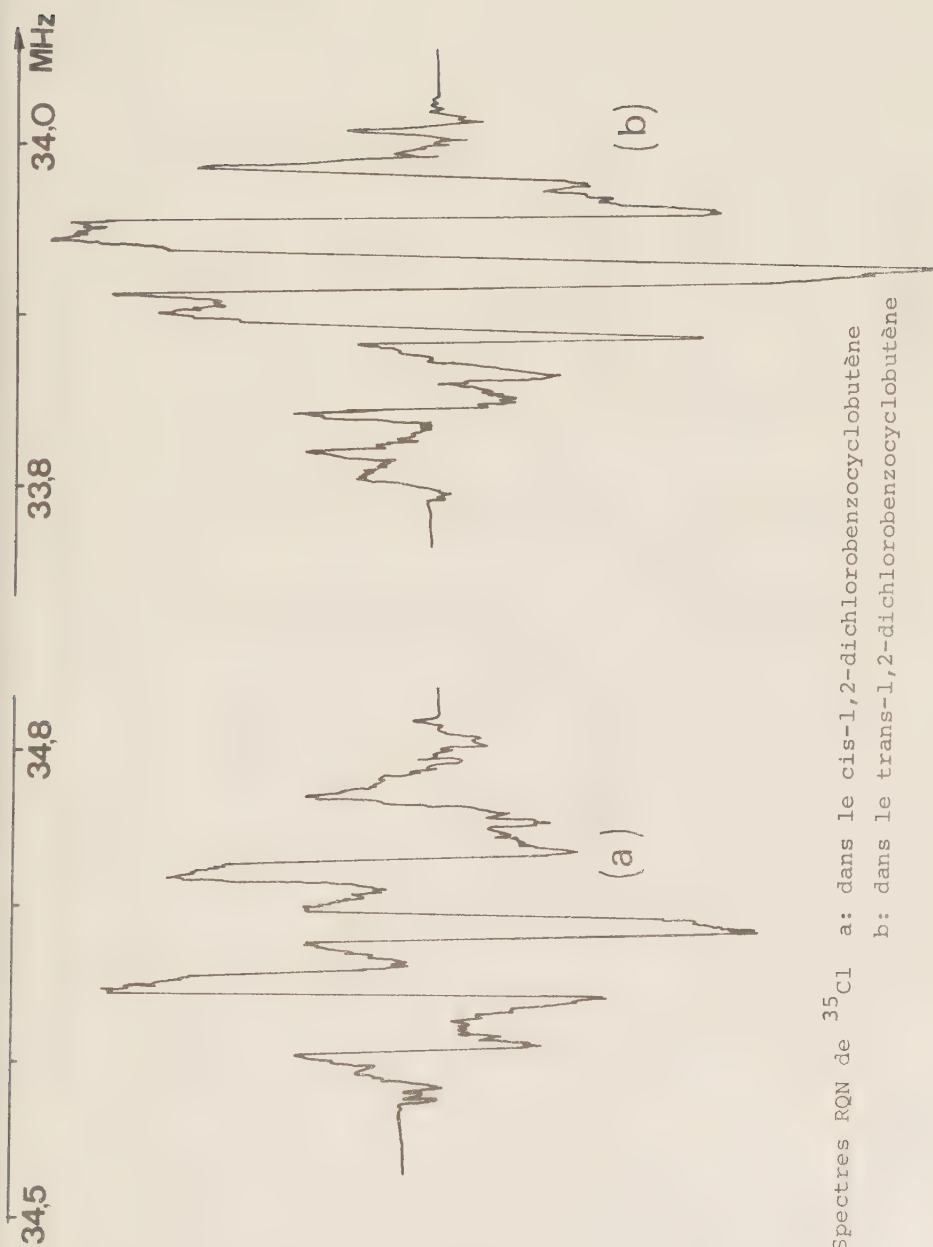
Les résonances ont été observées à la température de l'azote liquide (77°K), certaines substances solides ont été aussi étudiées à la température ambiante qui à l'intérieur de la sonde se situe à environ 37°C . Les pages suivantes montrent quelques exemples des spectres r.q.n.

6.2. Tableaux des résultats

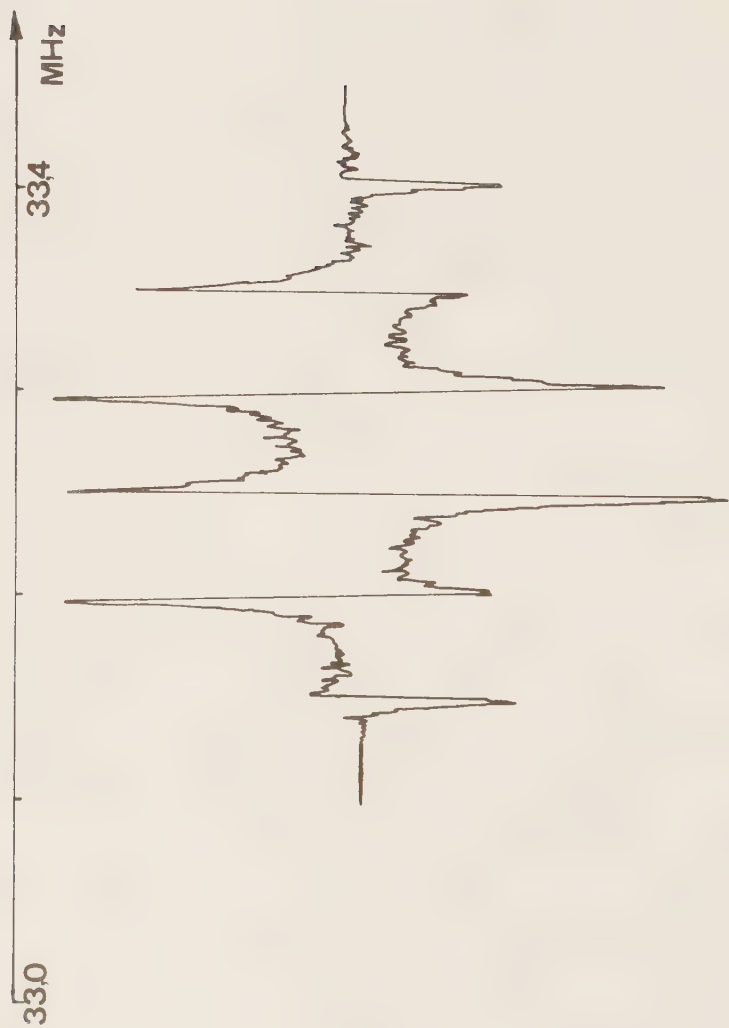
Tous les résultats que nous avons obtenus sont classés sous forme des tableaux 6.1. au 6.7.



Spectre RQN de ^{35}Cl dans le cis-anti-cis-2,3,5,6-tetrachlorodioxane

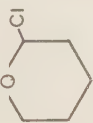
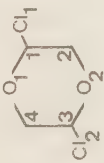
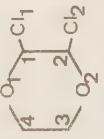
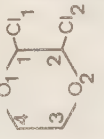
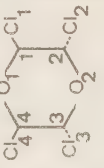


Spectres RQN de ^{35}Cl a: dans le cis-1,2-dichlorobenzocyclobutène
b: dans le trans-1,2-dichlorobenzocyclobutène



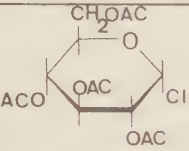
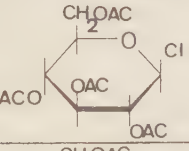
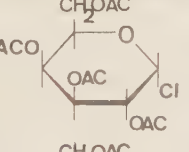
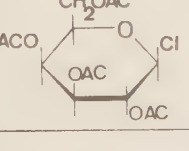
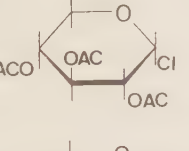
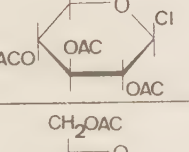
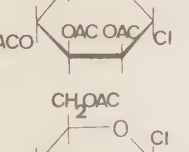
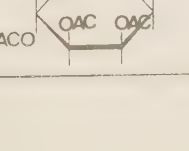
Spectre RQN de ^{35}Cl dans le trans-9,10-dichloro décaline

Tableau 6.1. Fréquence RQN de ^{35}Cl dans plusieurs α -chloroéthers

formule		composé	configuration	ν_Q (MHz)	référence structure
	I	2-chlorotetrahydropyran		29,939	
	II	2-monochlorodioxane		29,908	
	III	trans-2,5-dichlorodioxane	ax ax	31,030	(18)
	IV	trans-2,3-dichlorodioxane	ax ax	31,908; 32,976	(19)
	V	cis-2,3-dichlorodioxane	ax éq	32,176; 34,986	(20)
	VI	trans-syn-trans-2,3,5,6-tetrachlorodioxane	ax ax ax ax	34,713; 35,034	(27)

formule	composé	configuration	ν_Q (MHz)	référence structure
	VII cis-trans-2,3,5,6-tetra chlorodioxane	ax éq ax ax	34,160; 34,816 35,693; 37,141	(28)
	VIII cis-anti- cis-2,3,5,6 tetrachlorodioxane	ax éq ax éq	34,831; 37,010	(28)
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{Cl}$	IX monochlorométhyl méthyl éther		30,181	(36) (37) (38)
$\text{CH}_2\text{Cl—O—CH}_2\text{Cl}$	X 1,1'-dichlorométhyl méthyl éther		32,381; 32,587	

Tableau 6.2. fréquence RQN de ^{35}Cl dans les dérivées chlorées
des sucres. Résultats tirés de (29) et (30)

formule chimique	nom de substance	ν_Q (MHz)
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α-D-chloroglucopyrano- syl	32,76
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β-D-chloroglucopyrano- syl	34,92
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α-D-chlorogalactopyra- nosyl	32,20
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β-D-chlorogalactopyra- nosyl	35,20
	2,3,4-tri-O-acetyl-α- D-chloroxylopyranosyl	32,86
	2,3,4-tri-O-acetyl-β- D-chloroxylopyranosyl	35,03
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α-D-chloromannopyranosyl	31,574
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- β-D-chloromannopyranosyl	35,442 35,425

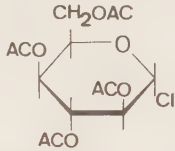
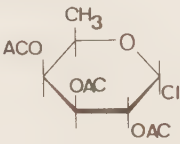
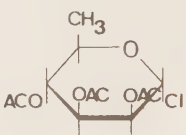
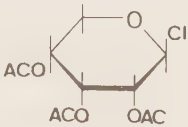
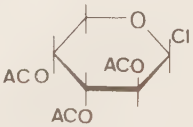
formule chimique	nom de substance	ν_Q (MHz)
	2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α-D-chloropyranosyl	32,973 33,105
	2,3,4-tri-O-acetyl-6- deoxy-α-D-chlorogalacto- pyranosyl	33,265
	2,3,4-tri-O-acetyl-6- deoxy-α-D-chloromanno- pyranosyl	33,104
	2,3,4-tri-O-acetyl-β-D- chlororibopyranosyl	32,064 33,497
	2,3,4-tri-O-acetyl-β - D-chloroarabinopyrano- syl	32,149 32,317

Tableau 6.3. Fréquence RQN de m- et de p-fluoro- ω,ω,ω -trichloroanisoles

composé	ν_Q (MHz)
m-fluoro- ω,ω,ω -trichloro anisole	37,679; 37,870; 38,012; 38,544; 39,826; 40,090
p-fluoro- ω,ω,ω -trichloro anisole	37,869; 38,515; 39,761

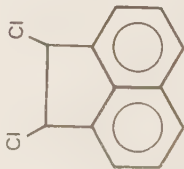
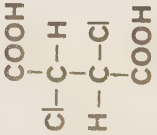
Tableau 6.4. Fréquences RQN de quelques dérivées chlorées aliphatique.
Résultats tirés de (62)

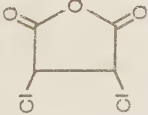
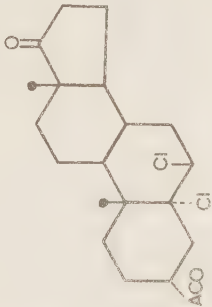
	formule	composé	ν_Q (MHz)	différence
a	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	1-chloropropane	32,968	0,073
	$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	1,3-dichloropropane	32,952	
			33,130	
b	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{Cl}$	monochlorométhyl méthyl éther	30,181	2,303
	$\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_2\text{Cl}$	1,1'-dichlorométhyl méthyl éther	32,381	
			32,587	
c	CH_3Cl	monochlorométhane	34,023	1,968
	CH_2Cl_2	dichlorométhane	35,991	

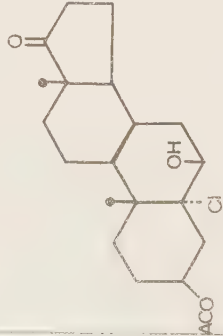
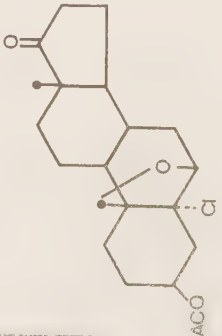
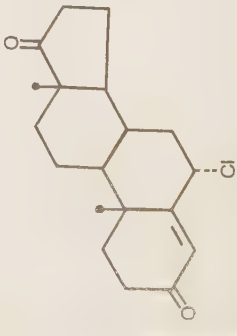
Tableau 6.5. Fréquences RQN de ^{35}Cl dans quelques dérivées chlorées des systèmes carbocycliques.

formule		composé	ν_Q (MHz)	référence structure
	I II	Cis-1,2-dichlorocycloheptane Trans-1,2-dichlorocycloheptane	32,946; 33,719 33,068; 33,439	
	III IV	Cis-1,2-dichlorocyclooctane Trans-1,2-dichlorocyclooctane	33,815; 34,040 33,810	
	V	1e,2e,3e,4e,5e,6e-hexachloro phenylcyclohexane	36,886; 37,089; 37,287 37,593; 37,593; 37,730	(32)
	VI	1a,2a,3e,4e,5e,6e-hexachloro phenylcyclohexane	36,000; 36,287; 36,407 36,443; 36,732; 36,854 36,891; 36,940; 37,143 37,382; 37,456; 37,633	(32)
	VII	exo-exo-2,3-dichloro exo,exo-5,6-diméthoxycarbonyl (1,2,2) bicycloheptane	35,234; 35,335	

formule		composé	ν_Q (MHz)	référence structure
 VIII		exo,endo-2,3-dichloro exo,exo-5,6-diméthoxycarboxyl (1,2,2) bicycloheptane	34,403; 34,689	
 IX		exo,exo-2,3-dichloro endo,endo-5,6-diméthoxycarboxyl (1,2,2) bicycloheptane	34,817; 34,888 35,164; 35,164	
 X		exo,exo-2,3-dichloro endo,endo-5,6-dicarboxy (1,2,2) bicycloheptane	34,977; 35,119	
 XI		exo,exo-2,3-dichloro (1,2,2) bicycloheptane	34,580	

formule		composé	ν_Q (MHz)	référence structure
	XII	cis-1,2-dichlorobenzocyclobutène	34,603; 34,730	(33)
	XIII	trans-1,2-dichlorobenzocyclobutène	33,915; 33,958	
	XIV	cis-1,2-dichloroacénaphthène	35,652; 35,836	(34)
	XV	trans-1,2-dichloroacénaphthène	33,323	(35)
	XVI	acide méso-dichlorosuccinique	38,135	
	XVII	acide-dl-dichlorosuccinique	37,745; 37,866	

formule		composé	ν_Q (MHz)	référence structure
	XVIII	anhydride-dl-1,2-dichloro-succinique	38,749; 39,187	
	XIX	exo,exo-3,5-dichloro (2,2,1,0) tricycloheptane	33,057; 33,163	
	XX	trans-9,10-dichlorodécaline	33,279	
	XXI	3β-acétoxyd-5α-6β-dichloro androstane-17-one	33,594; 34,520	

formule		composé	ν_Q (MHz)	référence structure
	XXII	3β-acétoxy-5α-chloro-6β-ol-androstane-17-one	33,069	
	XXIII	3β-acétoxy-5α-chloro-6β-19-oxidoandrostane-17-one	33,152	
	XXIV	6α-chloro-4-ene-androstane-3,17-dione	33,710	

formule		composé	ν_Q (MHz)
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	I	Cis-1,2-dichloroéthylène	34,837 34,894
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	II	Trans-1,2-dichloroéthylène	34,497
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	III	Cis-2-benzène-sulfonyl-1-chlorostyrène	35,647; 35,765 35,920; 36,076*
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	IV	Trans-2-benzène-sulfonyl-1-chlorostyrène	34,964
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	V	Cis-(3-chloro) acide crotonique	34,250
$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$	VI	Trans-(3-chloro) acide crotonique	34,980

* Cette résonance est trois fois plus intense que les autres.

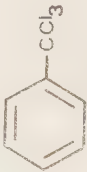
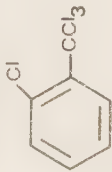
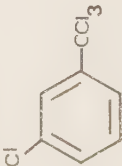
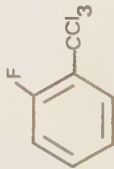
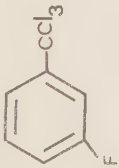
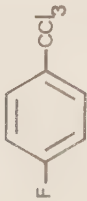
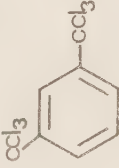
formule		composé	ν_Q (MHz)
	I	Trichlorotoluène	38,288; 38,702; 38,713; 38,786; 38,824; 38,898
	II	o-chlorotrichlorotoluène	35,794 39,158; 39,602*
	III	m-chlorotrichlorotoluène	35,013 39,044; 39,064; 39,509
	IV	p-chlorotrichlorotoluène	34,829 38,441; 39,280*
	V	p-fluorotrichlorotoluène	phase I : 39,335*; 39,365 phase II: 39,084; 39,506; 39,802

Tableau 6.7. Fréquence RQN de ^{35}Cl dans plusieurs trichlorotoluènes substitués

formule		composé	ν_Q (MHz)
	VI	m-fluorotrichlorotoluène	38,996; 39,029; 39,512
	VII	p-fluorotrichlorotoluène	38,785; 39,105; 39,454
	VIII	$\omega, \omega, \omega, \omega, \omega, \omega$ -hexachloro m-xylène	38,440; 38,462; 38,570; 38,640; 38,692; 38,761; 38,913; 38,987; 39,084; 39,307; 39,461; 39,481
	IX	$\omega, \omega, \omega, \omega, \omega, \omega$ -hexachloro p-xylène	38,300; 38,717; 38,906; 39,195; 39,275; 39,344; 39,369; 39,404; 39,625

* Cette résonance était 2X plus intense que celle des autres signaux, il provient de deux atomes de chlore.

7. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La fréquence de résonance quadripolaire nucléaire pour l'atome de ^{35}Cl ($I=3/2$) est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\nu_Q = \frac{e^2 Q^q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{MHz})$$

Le paramètre d'asymétrie pour les composés chlorés que nous avons étudiés n'est pas connu, mais l'expérience a montré que pour les composés de ce genre, il n'est pas plus grand que 0,1 (5) . Ainsi en le négligeant, l'erreur observée sur la valeur de la constante de couplage ne sera que de 0,17%. De ce fait nous négligerons le terme de paramètre d'asymétrie lors de la mesure des fréquences de résonance quadripolaire des produits étudiés. L'expression de la fréquence quadripolaire devient alors :

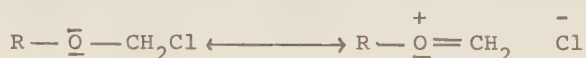
$$\nu_Q = \frac{e^2 Q^q}{2} \quad (\text{MHz})$$

Les valeurs de la fréquence de résonance quadripolaire observées pour l'atome de ^{35}Cl dans les composés que nous avons étudiés sont données sous forme des tableaux (6.1) à (6.7) et au chapitre 6.

7.1. α -Chloroéthers

Dans cette partie nous allons surtout étudier les dérivées α -chlorées du dioxane. La structure cristalline de la plupart d'entre eux est connue (39) . Les fréquences de résonance quadripolaire des isomères cis et trans-2,3-dichlorodioxanes ainsi que le trans-2,5-dichlorodioxane ont été déjà

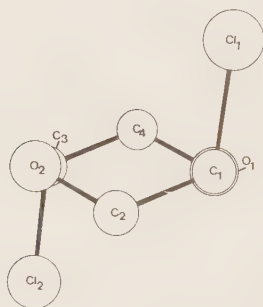
mesurées par Linscheid et Lucken (3) . Les auteurs interprètent la fréquence anormalement basse du ^{35}Cl lorsqu'il se trouve en position axiale, comme étant due à l'interaction existant entre la liaison C-Cl et la paire d'électrons libres situés sur l'atome d'oxygène comme ci-dessous :



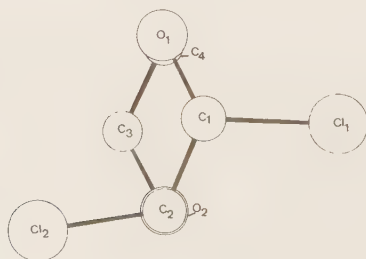
Cette interaction est maximale lorsque la liaison C-Cl est perpendiculaire au plan contenant le restant de la molécule et minimale lorsqu'elle est dans ce plan. Or, pour les éthers cycliques à six atomes, les atomes de chlore en axial et en équatorial sont situés selon un angle dièdre de respectivement 60° et 0° par rapport au plan de la molécule.

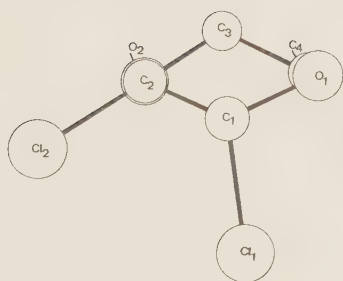
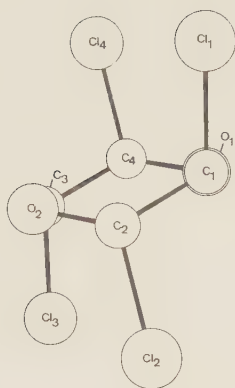
Afin de pouvoir mieux étudier le problème nous avons repris l'étude de ces trois dérivées chlorées de dioxane que nous avons complété par d'autres composés de ce genre et surtout d'autres dérivées chlorées du dioxane. Le tableau (6.1) donne les fréquences de résonance de ^{35}Cl observées pour ces composés.

Normalement dans le cas de di- et tetrachlorodioxanes, lorsque les atomes de chlore se trouvent en position axiale l'on ne doit pas observer qu'une seule fréquence de résonance pour autant que la symétrie de la molécule soit conservée. Cela est notamment le cas de trans-2,5-dichlorodioxane (18).



Tandis que pour le trans-2,3-dichlorodioxane (19) et le trans-syn-trans-2,3,5,6-tetrachlorodioxane, la perte de la symétrie moléculaire se traduit par deux fréquences de résonance dues aux liaisons C-Cl légèrement différentes.





Dans le Cis-2,3-dichlorodioxane où un atome de chlore est en axial et l'autre en équatorial (20) nous observons une différence de fréquence de 2,8 (MHz) alors que cette différence pour le trans-2,3-dichlorodioxane où les deux chlores sont en position axiale (19) n'est que 1,0 (MHz).

De plus, ces fréquences obtenues se trouvent dans la région de la plus basse fréquence observée pour l'isomère cis et 2,5 MHz de moins que celle de la plus élevée. Un autre exemple est le cas de trans-syn-trans-2,3,5,6-tetrachlorodioxane et de cis-anti-cis-2,3,5,6-tetrachlorodioxane. Dans le premier tous les atomes de chlore se trouvent en position axiale (27) et comme nous venons de dire la perte de la symétrie moléculaire donne lieu à deux fréquences légèrement différentes autour de 35 (MHz), alors que pour le cis-anti-cis-2,3,5,6-tetrachlorodioxane où deux atomes de chlore sont en axial et deux autres en équatorial, on observe deux fréquences différenciées de 2,18 (MHz). Une des deux résonances se situe dans la région de 35 (MHz) et l'autre plus élevée à 37 (MHz).

Dans le cis-trans-2,3,5,6-tetrachlorodioxane trois atomes de chlore sont en position axiale et un seul en position équatoriale (28). De nouveau nous observons trois résonances entre 34 et 35,7 (MHz), légèrement différentes l'une de l'autre et une quatrième à 37,15 (MHz).

Il est intéressant de remarquer en passant que, à part les résultats expérimentaux qui sont en accord avec l'hypothèse de départ, pour les dérivées dichlorées la différence de la longueur des liaisons C-Cl se reflète dans le même sens.

En effet, dans les cis et trans-2,3-dichlorodioxanes ainsi que dans le trans-2,5-dichlorodioxane lorsque l'atome de chlore est en axial la liaison est anormalement longue.

La valeur moyenne d'une telle liaison est autour de 1,84 (Å) alors que pour l'atome de chlore enéquatorial elle est plus courte, autour de 1,78 (Å). Le tableau (7.2) montre cette différence pour une série des composés.

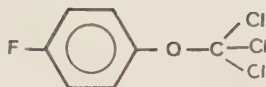
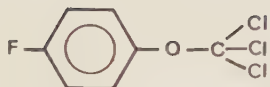
Tous ces faits nous amènent à la conclusion que tout au moins dans le système des dioxanes les atomes de chlore en axial ont leur fréquence de résonance quadripolaire quelque 2,5 (MHz) plus basse que ceux situés en position équatoriale. De plus, cela implique que pour le 2-chlorodioxane et le 2-chlorotetrahydropyrane ayant respectivement les fréquences 29,93 et 29,90 (MHz) les atomes de chlore se trouvent en position axiale, ainsi que dans le chlorométhyle méthyle éther et le 1,1'-dichlorométhyle éther où les atomes de chlore ont les fréquences de résonance 30,18 et 32,38; 32,58 (MHz) la configuration est celle de "gauche". Cela est en accord avec (36) , (37) et (38) en ce qui concerne la configuration de monochlorométhyle méthyle éther.

David, Guibé et Augé (29) et (30) ont mesuré les fréquences de résonance de plusieurs paires de dérivées chlorées des sucres tels que les hexoses et les pentoses, ils ont constaté deux gammes distinctes de fréquences. Pour les isomères où le chlore est en position α les fréquences de résonance sont situées autour de 32,5 MHz et pour les isomères où les atomes de chlore sont en position β les fréquences sont nettement plus élevées autour de 35 (MHz). Bien que leurs structures cristallines ne soient pas connues, les résultats obtenus pour les chlorodioxanes à structure connue nous conduisent à la conclusion que pour les isomères α l'atome de chlore est en position axiale et pour les isomères β il est en position équatoriale. Cela nous amène à la même conclusion que le procédé utilisé généralement pour l'analyse de conformation des cycles à six atomes comme le tableau (7.1) le montre.

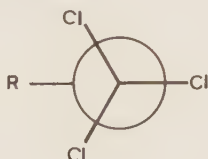
Une autre paire d'isomères que nous avons étudié par RQN est la paire p- et m- fluoro- ω , ω , ω -trichloroanisoles, tableau (6.3).

Tableau 7.1. Analyse de la conformation des dérivées chlorées de quelques sucres.

	Cl	OAc	CH ₂ OAc	interactions axiales 1:3	ax	eq	configuration de Cl
α -gluco	ax	3eq	eq	0	1	4	AX
	eq	3ax	ax	2	4	1	
β -gluco	ax	3ax	ax	4	5	0	EQ
	eq	3eq	eq	0	0	5	
α -galacto	ax	1ax, 2eq	eq	0	2	3	AX
	eq	2ax, 1eq	ax	1	3	2	
β -galacto	ax	2ax, 1eq	ax	3	4	1	EQ
	eq	1ax, 2eq	eq	0	1	4	
α -xylo	ax	3eq	-	0	1	3	AX
	eq	3ax	-	1	3	1	
β -xylo	ax	3ax	-	2	4	0	EQ
	eq	3eq	-	0	0	4	



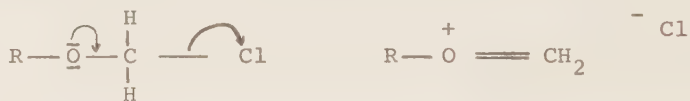
La structure cristalline de ces isomères n'est pas connue, mais nous savons que l'orientation des trois liaisons C-Cl par rapport au plan R-O-C n'est pas la même. La configuration la plus stable est celle de trans (ci-dessous), où deux atomes de chlore sont situés symétriquement par rapport au plan du cycle benzénique et le troisième est dans le même plan que le noyau aromatique.



En acceptant ce qui vient d'être dit et les résultats obtenus jusqu'à présent nous concluons que pour le m-fluoro- ω,ω,ω -trichloroanisole où six fréquences sont observables les quatre premières centrées autour de 38 (MHz) correspondent aux atomes de chlore en axial et les deux dernières centrées à 39,9 (MHz) pourraient être dues aux atomes de chlore en position équatoriale.

De même pour le p-fluoro- ω,ω,ω -trichloroanisole, des trois fréquences observables, les deux premières centrées à 38,2 (MHz) pourraient être dues aux deux atomes de chlore en position axiale et la troisième à 39,76 MHz due à l'atome de chlore en équatorial.

Ainsi après avoir étudié les éthers ci-dessus, nous constatons une différence importante de fréquence de résonance quadripolaire pour l'atome de chlore selon qu'il se trouve en position axiale ou équatoriale. Ainsi les résultats expérimentaux suivent l'hypothèse de départ, qu'il existe une interaction d'hyperconjugaison entre la paire d'électrons libres de l'oxygène et la liaison C-Cl et que l'effet en est maximum lorsque la liaison C-Cl est



perpendiculaire au plan contenant R-O-C, c'est-à-dire lorsque l'atome de chlore est en position axiale et minimum lorsqu'il est dans le plan contenant R-O-C, c'est-à-dire lorsque l'atome de chlore est en équatorial.

Il serait également intéressant de remarquer la différence de fréquence de résonance existant dans les composés suivants. Le tableau (6.4) montre trois paires a, b, et c. Pour la paire a, la différence de fréquence est négligeable, le résultat de monochloropropane montre une fois de plus que l'effet inductif est atténué après le passage à travers du troisième atome de carbone. La paire b, consiste en monochloroéther et 1,1'-dichloroéther pour lesquels la différence de fréquence observée est 2,3 (MHz). La même différence pour la paire c est 1,97 (MHz) donc plus faible que dans le cas de la paire b. Ici, de nouveau, l'expérience est en accord avec l'hypothèse que l'atome d'oxygène transmet plus efficacement l'effet inductif que l'atome de carbone, spécialement lorsque deux atomes de

chlore sont en compétition pour attirer le doublet libre de l'oxygène comme cela est le cas pour le 1,1'-dichloro-éther.

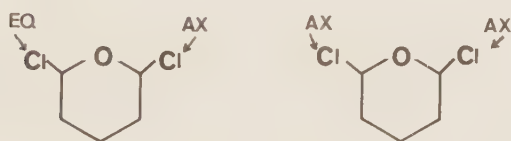


En résumé, nous avons montré que pour les α -chloroéthers les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse de départ.

1. La fréquence de résonance quadripolaire de ^{35}Cl varie sensiblement selon qu'il est en position axiale ou équatoriale.

2. L'atome d'oxygène transmet plus efficacement l'effet inductif que l'atome de carbone.

Il est cependant regrettable que nous n'ayons pas eu la possibilité d'étudier des composés du type :



afin de pouvoir comparer plus exactement l'effet d'hyperconjugaison entre le doublet libre d'électrons de l'atome d'oxygène et la liaison C-Cl selon que l'atome de chlore est en axial ou en équatorial.

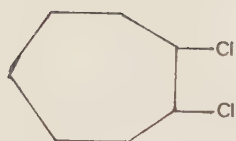
7.2. Dérivées chlorées des systèmes carbocycliques

Dans cette partie nous allons discuter l'effet des atomes de chlore vicinaux sur la fréquence de résonance d'une série d'isomères cis et trans-1,2-dichlorés des systèmes carbocycliques, les fréquences obtenues sont groupées dans le tableau (6.5). Il nous a semblé que les dérivées chlorées du cyclohexane forment des systèmes idéaux permettant une très bonne comparaison avec les résultats obtenus pour les dérivées chlorées du dioxane. Les deux isomères sont liquides et incolores et se cristallisent autour de -20° C. Bien que leurs cristallisations soient faciles, il a été impossible d'obtenir des spectres de résonance quadripolaire. La raison ne nous est pas connue, mais nous pensons qu'elle pourrait être due aux mouvements rapides des molécules à l'intérieur du réseau cristallin.

Après avoir fait des essais successifs nous avons dû abandonner les dichlorocyclohexanes et nous nous sommes orientés vers l'étude d'autres dérivées chlorées des systèmes carbocycliques.

La structure cristalline de quelques composés seulement d'entre eux est connue, ce qui rend notre travail plus compliqué mais, d'autre part, une grande partie de ces composés possèdent une structure rigide et de ce fait nous pourrions deviner la configuration probable des atomes de chlore dans ces molécules.

Les isomères cis et trans-1,2-dichlorocycloheptanes et cis et trans-1,2-dichlorocyclooctanes nous ont fourni des spectres RQN. Pour le cis-1,2-dichlorocycloheptane I aussi bien que pour son isomère trans II nous avons observé deux fréquences.



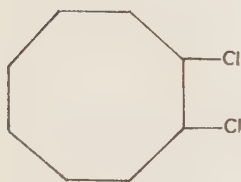
I



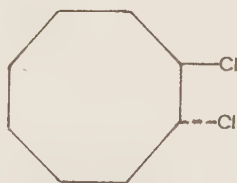
II

La différence maximale observable entre deux résonances est celle qui existe entre les deux fréquences de l'isomères cis, elle est 0,77 (MHz).

Pour les cis et trans-1,2-dichlorocyclooctanes cette différence est encore plus faible, c'est-à-dire 0,23 (MHz).

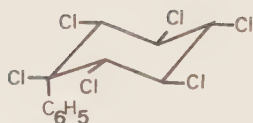


III

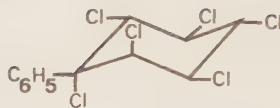


IV

Un autre exemple est le cas des hexachlorophenylcyclohexanes V et VI. Ces deux composés sont utilisés comme fongicide et



V



VI

insecticide, de Mey et Kooyman (40) les ont synthétisés et ont confirmé par la spectrométrie IR et la spectrométrie de masse qu'il s'agit bien des composés de formule chimique $C_6H_5-C_6H_5Cl_6$, de Mey; de Kok et Lugtenburg (32) les ont étudiés par diffraction des rayons X et la spectrométrie RMN en vue d'identifier leur structure. Pour l'isomère V les spectres RMN obtenus au moyen d'un spectromètre 100 (MHz) ont révélé la présence des cinq protons équivalents. L'étude par diffraction des rayons X a prouvé que les cinq protons sont en position axiale d'où les atomes de chlore attachés aux carbones doivent être en équatorial.

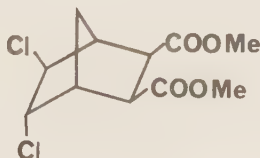
Quant à l'isomère VI, le résultat obtenu par diffraction des rayons X était trop compliqué par rapport à celui obtenu pour le V et de plus montrait la distorsion des molécules dans le réseau cristallin. L'étude par résonance magnétique nucléaire avec un appareil 100 MHz et un autre 220 MHz leur avait confirmé qu'il s'agissait de la structure VI, où les atomes de chlore 1 et 2 sont en position axiale et les quatre autres en position équatoriale.

Les spectres RQN que nous avons obtenus pour ces deux isomères montrent six fréquences de résonance situées entre 36,886 et 37,730 (MHz). C'est-à-dire dans l'intervalle de 0,844 MHz pour le 1e, 2e, 3e, 4e, 5e, 6e-hexachlorophenylcyclohexane. Alors que pour le composé VI 12 fréquences sont observables et cela dans une intervalle de 1,633 (MHz). Chaque signal est séparé de celui d'avant au maximum par une différence de 0,29 (MHz). Il semble qu'ici les atomes de chlore en axial ne donnent pas lieu à des fréquences particulièrement plus basses que des chlores en équatorial. Les résultats ainsi obtenus sont conformes à ceux fournis par les études faites sur les différents isomères de l'hexachlorocyclohexane (41) (42) (43) (44)

D'autres composés que nous avons étudiés sont les dérivées chlorées de bicycloheptane. La seule paire d'isomères est celle de l'exo-exo-2,3-dichloro exo-exo-5,6-diméthoxy carbonyl (1,2,2) bicycloheptane VII et l'exo, endo-2,3-dichloro exo,exo-5,6-dimethoxy carbonyl (1,2,2) bicycloheptane VIII.



VII

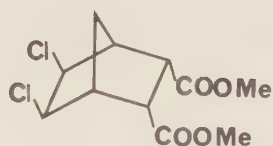


VIII

Malgré que la structure cristalline de ces composés ne soit pas connue, la rigidité de la squelette moléculaire nous permet d'imaginer l'orientation des atomes de chlore dans la molécule. Par exemple pour le composé VII nous pouvons penser à ce que les deux atomes de chlore s'éclipsent et que très probablement ils sont équivalents; de ce fait nous nous attendons à ce qu'une seule fréquence de résonance soit observable. En pratique, seulement 0,1 (MHz) les sépare. Cette différence peut être interprétée par la perte de la symétrie moléculaire lors de la cristallisation. Quant à l'isomère VIII où un chlore est en position axiale et l'autre en position équatoriale, l'on s'attend à deux fréquences différentes à cause du manque de symétrie. C'est effectivement le cas et la différence est 0,28 (MHz). Bien que cette valeur soit plus grande par rapport à celle observée pour VII, elle reste tout de même très faible par rapport à la différence qui sépare les fréquences de deux atomes de chlore en axial et en équatorial dans les α -chloroéthers.

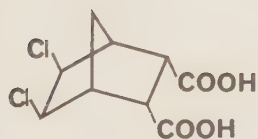
Pour les autres paires d'isomères des dérivées chlorées des bicycloheptanes que nous disposions, nous n'avons malheureusement pas toujours observé des signaux. Ainsi, malgré l'intérêt que nous portions à l'étude de l'effet des configurations endo- et exo- du chlore sur sa fréquence de résonance quadripolaire nous ne sommes pas parvenus à une conclusion. Nous pouvons cependant observer l'effet dû au changement de la configuration d'autres groupements de la même molécule. Par exemple pour l'exo, exo-2,3-dichloroendo, endo-5,6-diméthoxy carbonyl (1,2,2) bicycloheptane IX où le changement de la configuration de la molécule par rapport au VII provient uniquement de l'orientation des groupements -COOMe, les fréquences

observées se situent dans une région plus basse que celles observées pour le VII.

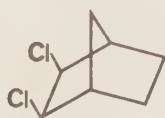


IX

De même en comparant l'exo,exo-2,3-dichloro endo,endo-5-6-dicarboxy bicycloheptane X avec IX nous remarquons une dif-



X



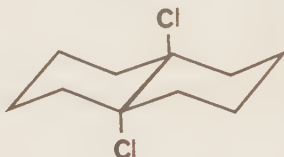
XI

férence de 0,04 MHz. Finalement pour l'exo,exo-2,3-dichloro-(1,2,2) bicycloheptane XI cette différence par rapport au IX est 0,428 (MHz) et par rapport au X 0,468 (MHz).

Le tableau (6.5) contient également les fréquences RQN obtenues pour le *trans*-9-10-dichlorodécaline XX (51) et l'*exo,exo*-3,5-dichloro (2,2,1,0) tricycloheptane XIX (51) . Pour l'autre isomère de XIX nous n'avons malheureusement pas réussi à obtenir de résonance quant au composé XX, nous ne possédions pas l'autre isomère.



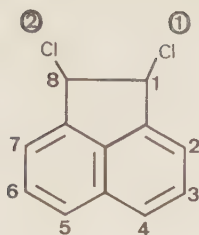
XIX



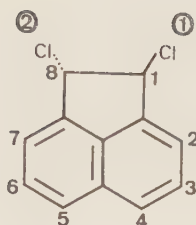
XX

Une série très intéressante est formée des isomères *cis* et *trans*-1,2-dichlorobenzocyclobutène, 1,2-dichloroacénaphthène ainsi que les acides *meso* et *dl*-dichlorosucciniques. Dans toutes ces molécules la liaison C-Cl est adjacente à un système non-saturé. La structure cristalline de *cis*-1,2-dichlorobenzocyclobutène a été déterminée par Hardgrove et Templeton (33) ; la différence maximum de fréquence observée pour deux atomes de chlore l'un en axial et l'autre en équatorial est de l'ordre de 0,83 (MHz). C'est-à-dire bien inférieure à celles que nous avons observées dans le cas des dérivées chlorées des éthers cycliques.

La paire de *cis* et *trans*-1,2-dichloroacénaphthène forment une exception dans cette série.



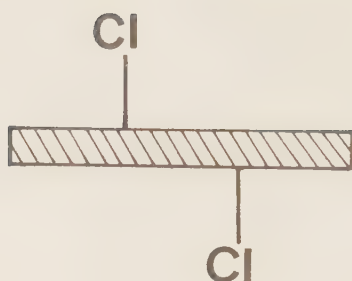
XIV



XV

Les fréquences observées pour l'isomère cis XIV sont 35,652 et 35,836 (MHz) correspondant à deux atomes de chlore non-équivalents. Tandis que pour l'isomère trans XV une seule résonance à 33,323 (MHz) est observable. La différence entre les fréquences de ces deux isomères est 2,4 (MHz) ce qui est particulièrement grand et comparable avec celle observée dans le cas des dérivées chlorées du dioxane.

La structure cristalline du trans-1,2-dichloroacénaphthène est déterminée par Le Bihan et Perucaud (35). En effet, les atomes de chlore sont identiques et la longueur des liaisons C-Cl est 1,84 (Å). Le plan formé par Cl-C₁-C₈ est quasiment perpendiculaire au plan contenant les cycles benzéniques.



trans



cis

La structure cristalline de l'isomère cis a été déterminée dernièrement par Bernardinelli et Gerdil (34). Les cycles benzéniques semblent être plans et les angles des hexagones sont légèrement déformés. Le cycle à 5 auquel sont attachés les atomes de chlore n'est pas dans le plan des cycles benzéniques, mais se situe par rapport à ces derniers selon un angle de quelques degrés. Les atomes de chlore ne sont pas équivalents et la longueur des liaisons C-Cl n'est pas la même. En effet, le $C_1-Cl_1 = 1,801$ (Å) et le $C_8-Cl_2 = 1,780$ (Å) mais en tous les cas ces deux liaisons sont sensiblement plus courtes que la liaison C-Cl dans la dérivée trans.

Linscheid et Lucken (3) avaient observé la même différence dans le cas des dérivées dichlorées de dioxane. Les liaisons C-Cl axiales sont toutes anormalement longues. (la longueur moyenne d'une liaison C-Cl aliphatique est de l'ordre de $1,767 \pm 0,005$ (Å)). Le tableau ci-dessous donne la valeur de la longueur de liaison C-Cl pour ces composés.

composés	conformation de la liaison C-Cl	Longueur de la liaison C-Cl (Å)	ν_Q (MHz)
trans-1,2-dichloro- acénaphthène		$1,843^{+0,015}$ " "	33,323
cis-1,2-dichloro- acénaphthène		$1,780^{+0,006}$ $1,801^{+0,005}$	35,652 35,836
trans-2,3-dichloro- dioxane	ax ax	$1,844^{+0,014}$ $1,833^{+0,014}$	31,908 32,976
trans-2,5-dichloro- dioxane	ax ax	$1,845^{+0,006}$ " "	31,03
cis-2,3-dichloro- dioxane	ax <u>éq</u>	$1,819^{+0,008}$ $1,781^{+0,008}$	32,176 34,986
cis-1,2-dichloro- benzocyclobutène		$1,785^{+0,008}$ $1,774^{+0,008}$	34,603 34,730

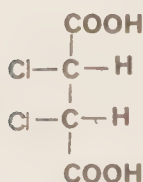
Tableau 7.2 Longueur des liaisons C-Cl dans certains composés étudiés. Valeurs tirées de (3) et (35)

D'après tout ce qui vient d'être dit, l'on peut penser qu'il existe une interaction entre la liaison C-Cl et les électrons des noyaux benzéniques, semblable à celle constatée pour les dérivées α -chlorées des éthers cycliques.

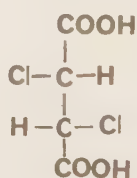


Cette interaction est maximum lorsque la liaison C-Cl est perpendiculaire au plan contenant les noyaux aromatiques donc des fréquences de résonance basses, et minimum lorsqu'elle est dans le même plan que les noyaux benzéniques ce qui donne lieu à des fréquences plus élevées.

Finalement, il y a des résultats pour les acides méso- et dl-dichlorosucciniques XVI et XVII.



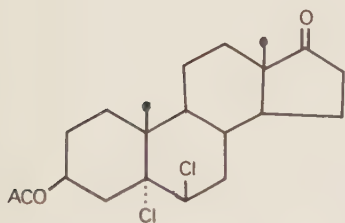
XVI



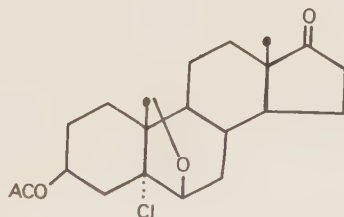
XVII

La différence de fréquence observée dans ce cas est bien plus faible que dans les exemples précédents. Seulement 0,39 MHz sépare la fréquence obtenue pour l'isomère méso- des fréquences de résonance observées pour l'isomère dl-. Quant aux anhydrides correspondants, un seul, l'anhydride-dl-dichlorosuccinique XVIII a été isolé à notre connaissance jusqu'à ce jour.

Nous avons également eu la possibilité d'étudier quatre dérivées chlorées des stéroïdes par la résonance quadripolaire nucléaire.

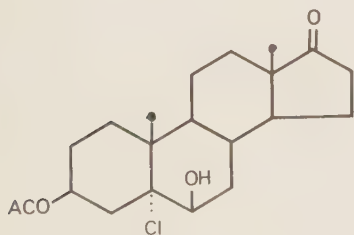


XXI

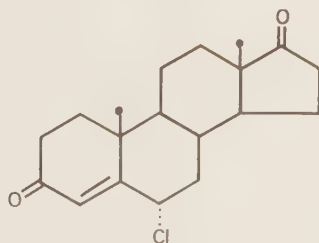


XXII

Nous remarquons que les stéroïdes XXI, XXII et XXIII possèdent tous les trois un atome de chlore en α attaché au carbone numéro 5. Les stéroïdes XXI et XXIV ont chacun un chlore attaché au carbone numéro 6. Il serait intéressant de comparer la fréquence de l'atome de chlore en équatorial lié au carbone No 6 dans le XXIV avec la fréquence du chlore en axial lié également au carbone No 6 dans XXI, mais leur structure est trop différente pour qu'une telle comparaison soit possible.



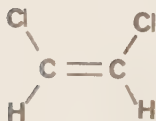
XXIII



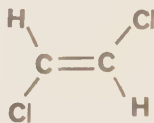
XXIV

Les fréquences de résonance du chlore attaché au carbone numéro 5 pour les composés XXI, XXII et XXIII sont très voisines, il semble que l'effet d'un groupement -OR ou un atome de chlore en axial et attaché au carbone numéro 6 soit le même.

Le tableau (6.6) montre les résultats que nous avons obtenus pour trois paires de composés dans lesquels les atomes de chlore sont liés au carbones voisins et non-saturés. Ceux sont les paires cis-, trans- de dichloroéthylène, 2-benzènesulfonyl-1-chlorostyrène et acide 3-chloro crotonique. Pour le cis-1,2-dichloroéthylène I nous avons observé les fréquences 34,837 et 34,894 (MHz). Tandis que pour

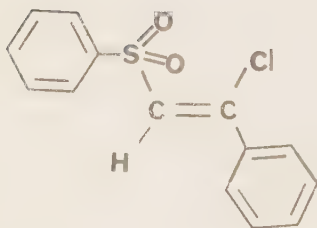


I

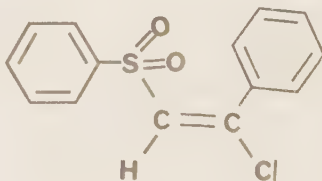


II

l'isomère trans une seule résonance à 34,497 (MHz) est trouvée. La différence maximum entre les fréquences des deux isomères est seulement 0,397 (MHz).



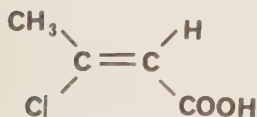
III



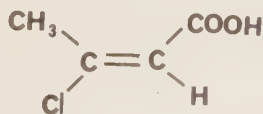
IV

Pour l'isomère cis de 2-benzène sulfonyl-1-chlorostyrène III quatre résonances 35,647; 35,765; 35,920 et 36,076 (MHz) sont observables. La dernière étant environ trois fois plus intense que les autres. L'isomère trans donne une seule résonance à 34,964 (MHz). Ici, également la différence entre les valeurs des fréquences n'est pas très grande. La dernière paire de cette série sont les isomères cis et trans-acide 3-chlorocrotonique V et VI, pour lesquels, respectivement les fréquences 34,250 et 34,980 (MHz) sont observables. D'après ces résultats nous constatons que lorsque les atomes de chlore sont liés aux deux atomes de carbones vovins et non-saturés la différence de fréquence entre les isomères cis et trans reste très faible, même dans le cas où des groupements polaires tels que -COOH et -SO_2 sont présents.

En résumé, nous pouvons dire que pour les dérivées chlorées des composés carbocycliques, à part les cis- et trans-1,2-dichloroacénaphthènes, la différence de fréquence de résonance due aux atomes de chlore en position axiale et équatoriale est très faible et au maximum de l'ordre de 0,8 MHz. Cependant le cas des dichloroacénaphthènes nous oblige à penser que, à part les interactions d'hyperconjugaison entre les liaisons C-Cl et les électrons π des noyaux aromatiques, il doit exister d'autres effets que nous ne sont pas encore connus.



V

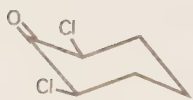


VI

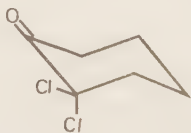
7.3. Trichlorotoluènes substitués

Dans la section 7.1. et 7.2. nous avons étudié l'effet du changement de la configuration de l'atome de chlore dans une molécule sur sa fréquence de résonance quadripolaire et nous sommes arrivés à la conclusion que dans le cas des dérivées α -chlorées des éthers cycliques, il existe une interaction spécifique entre la liaison C-Cl et la paire d'électrons libres de l'oxygène. Cependant le cas de cis- et de trans-1,2-dichloroacénaphthène mérite une attention particulière. Cela nous a incité à chercher si d'autres systèmes non-saturés donnent lieu également à de telles interactions.

Cookson (55) a trouvé que dans le domaine de la spectroscopie Ultra-Violette la position de λ_{max} des dérivées α -halogénées des cétones varie selon que l'halogène est en position axiale ou équatoriale. Il a utilisé cette hypothèse pour déterminer la conformation moléculaire de certains composés. Kozima et Saito (54) ont étudié les 2e, 6e et 2e, 2a-dichlorocyclohexanes (A) et (B) par résonance quadripolaire en vue de déterminer la configuration des atomes de chlore.

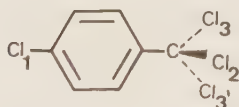


(A)



(B)

Ils ont constaté que pour le composé (A) une seule résonance est observable, cela implique l'égalité des atomes de chlore dans la molécule aussi bien que dans les réseaux cristallins. De plus à cause des empêchements stériques, ils doivent avoir la configuration équatoriale comme la figure (A) la montre. La fréquence obtenue est 35,501 MHz. Pour le composé (B) où un atome de chlore est en axial et l'autre en équatorial, deux résonances 36,475 et 36,703 MHz sont observables. La différence entre les deux est très faible. Ces deux valeurs sont de toute manière plus élevées que celle obtenue pour les atomes de chlore dans le composé (A), cela pourrait provenir bien entendu du fait que les deux chlores sont attachés au même atome de carbone. En nous basant sur ces faits, nous constatons que dans le cas des dérivées α -halogénées des cétones, tout au moins pour le cyclohexanone, il n'existe aucune interaction particulière entre la liaison C-Cl et la double liaison C=O qui pourrait donner lieu à un abaissement de fréquence. Kiichi et ses collaborateurs (56) ont étudié le p-chlorotrichlorotoluène IV par résonance quadripolaire.

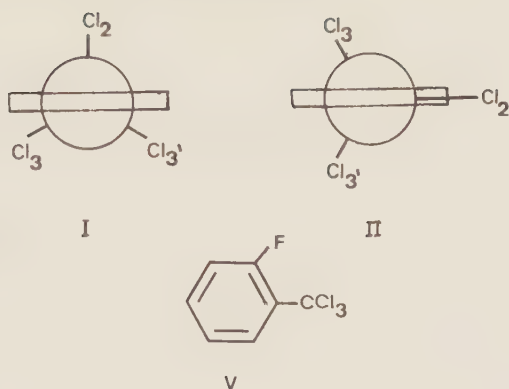


IV

D'après eux la fréquence la plus basse, c'est-à-dire celle située à 38,44 (MHz) est due à l'atome de chlore numéro 2 qui est quasiment perpendiculaire au plan du benzène et la fréquence 39,280 (MHz) d'intensité double correspond aux atomes de chlore 3 et 3' qui sont équivalents et se situent selon un angle dièdre de 30° par rapport au noyau benzénique. La différence de 1 (MHz) qui existe entre ces deux fréquences est interprétée par l'interaction entre la liaison $C-Cl_2$ et les électrons π du système aromatique qui est plus importante pour l'atome de Cl numéro 2. Dewar et Herr (57) ont étudié plusieurs dérivées carbocycliques contenant un groupement $-CH_2Cl$. Ils ont remarqué que pour tous ces composés lorsqu'il existe un substituant en ortho- par rapport au groupement $-CH_2Cl$ la fréquence de résonance est augmentée de quelque 0,5 (MHz). Ils en ont conclu que le fragment C_1-C_7-Cl normalement perpendiculaire au plan aromatique, s'aligne aussi parallèle que possible par rapport au cycle aromatique en présence d'un substituant en ortho. De ce fait l'interaction entre la liaison $C-Cl$ et les électrons π du système aromatique diminue sensiblement, et la fréquence de résonance augmente. Tous ces faits nous ont encouragés à étudier si de telles interactions affectent la fréquence de résonance quadripolaire existent également dans d'autres systèmes non-saturés.

Dans le tableau (6.7) nous avons rassemblé tous les composés pour lesquels nous avons mesuré la fréquence RQN des atomes de chlore.

Les arrangements les plus favorables pour le groupe $-CCl_3$ dans de telles molécules semblent être les formes I et II où l'atome de chlore 2 se trouve soit dans le plan du noyau benzénique soit perpendiculaire à ce dernier. Il est clair que d'autres orientations intermédiaires sont également possibles.



Les effets stériques impliquent que l'ortho-fluorotrichlorotoluène V ainsi que l'ortho-chlorotrichlorotoluène aient la conformation II. Dans ce cas, l'on s'attend à obtenir des signaux de résonance avec un rapport d'intensité 2:1; l'intensité double correspondrait aux atomes de chlore 3 et 3' en axial. En pratique pour l'ortho-chlorotrichlorotoluène II nous avons observé le contraire, les spectres obtenus montrent une résonance à 39,158 et une autre avec double intensité à 39,602 (MHz). Quant à l'ortho-fluorotrichlorotoluène V nous avons observé 2 sets de fréquences. Ce composé est liquide à la température ambiante et se cristallise lorsqu'on le laisse sur les vapeurs de l'azote liquide, mais selon le temps de la cristallisation deux sortes de cristaux sont obtenues. Lorsque la cristallisation se fait rapidement les signaux ont l'ordre 2:1, ces fréquences sont 39,335 et 39,365 le décalage entre deux résonances reste particulièrement faible, seulement 0,03 MHz les séparent. Lorsque la cristallisation se fait lentement trois signaux 39,084; 39,506 et 39,802 (MHz) sont observables. En regardant ces résultats l'on peut penser soit le cas de p-chlorotrichlorotoluène est une exception, soit

il existe une interaction directe entre le substituant en ortho- et les atomes de chlore du $-CCl_3$ que nous n'est pas connue.

Kiichi et ses collaborateurs (56) ont montré que d'après les résultats observés pour le p-chlorotrichlorotoluène IV, le groupe $-CCl_3$ doit être orienté selon la forme I. Pour le p-fluorotrichlorotoluène VII les résultats ne vont pas dans le même sens, trois signaux 38,785; 39,105; et 39,454 (MHz) sont observables. Le m-fluorotrichlorotoluène et le m-chlorotrichlorotoluène ne donnent pas de résultats cohérents non plus. L'hexachloro-p-xylène IX a été déjà étudié par Hooper et Bray (59), ils ont remarqué six résonances à 38,302; 38,722; 38,901; 39,200; 39,406; et 39,627. Ces résonances coïncident effectivement avec les signaux que nous avons observés mais, en plus de ceux-là trois résonances supplémentaires à 39,275; 39,344 et 39,369 (MHz) nous ont été visibles. Ces signaux se situent entre deux fréquences séparées de 0,2 (MHz). De nouveau, aucune résonance particulièrement différente des autres n'a été remarquée. D'autres dérivées de trichlorométhyle ont été discutées dans (60) et (61)

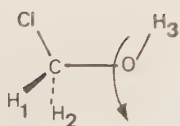
De cette manière notre étude à la suite des résultats obtenus pour le p-chlorotrichlorotoluène et les 1,2-dichloroacénaphthènes n'ont pas abouti à une conclusion pour cette série de composés.

En résumé, nous pouvons dire que l'effet du changement de l'orientation du groupe $-CCl_3$ sur la fréquence de résonance des chlores est moins de 1,0 MHz. Cette différence est bien moins importante que celle constatée dans le cas des dérivées α -chlorées des éthers cycliques où nous pouvons confirmer avec sûreté que le changement de fréquence est dû à l'effet d'hyperconjugaison démontré déjà dans la section 7.1.

8. DISCUSSION DES RESULTATS CNDO

Après avoir étudié expérimentalement l'influence de la conformation et de la configuration des atomes de chlore sur leur fréquence de résonance quadripolaire dans les composés organiques et être arrivé à un accord entre l'hypothèse de départ et les résultats obtenus expérimentalement, nous avons jugé intéressant d'examiner si une des méthodes de calcul basée sur la théorie des orbitales moléculaires peut convenir à notre problème. Pour cette raison nous avons choisi la méthode semi-empirique CNDO (Complet Neglect of Differential Overlap) décrite au chapitre 4 avec deux manières différentes d'évaluer les paramètres. 1- selon Boyd et Whitehead avec une sous-routine qui permet de varier certains paramètres lorsqu'une partie de la molécule tourne autour de l'autre partie. 2- selon Pople et Santry avec une sous-routine semblable proposée par Wolfe, la provenance des programmes est déjà citée au chapitre 4.

Nous avons commencé nos calculs par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$, une telle molécule n'existe pas, mais nous avons jugé qu'elle constitue un modèle simple et conviendrait pour le début de nos calculs.



$\phi = 0^\circ$ Position éclipsee

$\phi = 180^\circ$ " trans

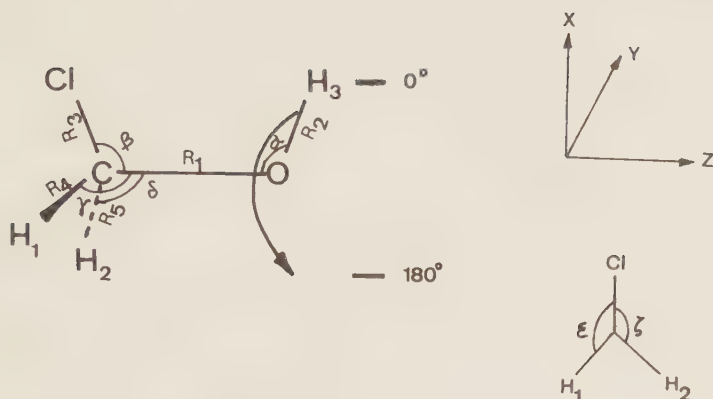
La liaison O-H₃ tourne autour de l'axe C-O de 0 à 180 degré. Lors du premier essai, la géométrie de la molécule a été considérée fixe, dans un deuxième essai nous avons laisser varier certains paramètres (voir le tableau 8.1) au cours de cette rotation. Les résultats des calculs nous ont indiqué que cette méthode pourrait éventuellement convenir à d'autres molécules et nous l'avons appliquée aux monochlorométhyl méthyl éther, 1,2-dichloroéthane, cis et trans-dichloroéthylène et finalement trichlorotoluène.

Pour procéder aux calculs CNDO, il faut avoir comme donnée de départ les coordonnées atomiques; les calculs sont faits par le Dr. J. Weber au moyen de l'ordinateur CDC 3800 du Centre cantonal d'informatique de Genève. Les renseignements que l'on peut tirer de ces calculs sont nombreux. Nous nous sommes surtout intéressés à la variation de la constante de couplage lorsque l'on fait tourner une partie de la molécule autour de l'autre. Cette rotation est effectuée de 30 en 30 degré, ainsi pour une rotation de 180 degrés on obtient sept valeurs. Les autres résultats qui nous ont intéressés sont la variation de l'énergie totale de la molécule, la répartition des charges sur les atomes, la variation des paramètres lorsque les calculs sont faits pour une molécule à géométrie variable, et finalement la variation de la population des orbitales p_x et p_y de l'oxygène pour les molécules CH₂Cl-OH et CH₂Cl-O-CH₃.

8.1. Molécule CH₂Cl-OH

a. Variation de la constante de couplage

Avant de discuter les résultats, il serait utile de dire quelques mots sur ce que nous nous attendions à trouver.



paramètres variables : R_1, R_2, R_3, α et β

$$\begin{aligned} R_{C-H} &= 1,073 \text{ (Å)} \\ R_{C-Cl} &= 1,751 \text{ (Å)} \\ R_{C-O} &= 1,426 \text{ (Å)} \end{aligned}$$

$$R_{O-H} = 0,957 \text{ (Å)}$$

Les angles sont considérés = $109^{\circ}30'$

Tableau 8.1. Coordonnées atomiques pour la molécule $CH_2Cl - OH$ à géométrie variable

	$\overset{0}{X}$ (Å)	$\overset{0}{Y}$ (Å)	$\overset{0}{Z}$ (Å)
C	0	0	0
O	0	0	R_1
Cl	$R_3 \sin \beta$	0	$R_3 \cos \beta$
H ₁	$R_4 \sin \gamma \cos \epsilon$	$R_4 \sin \gamma \sin \epsilon$	$R_4 \cos \gamma$
H ₂	$R_5 \sin \delta \cos \zeta$	$-R_5 \sin \delta \sin \zeta$	$R_5 \cos \delta$
H ₃	$R_2 \cos \phi \sin \alpha$	$R_2 \sin \phi \sin \alpha$	$R_1 - R_2 \cos \alpha$

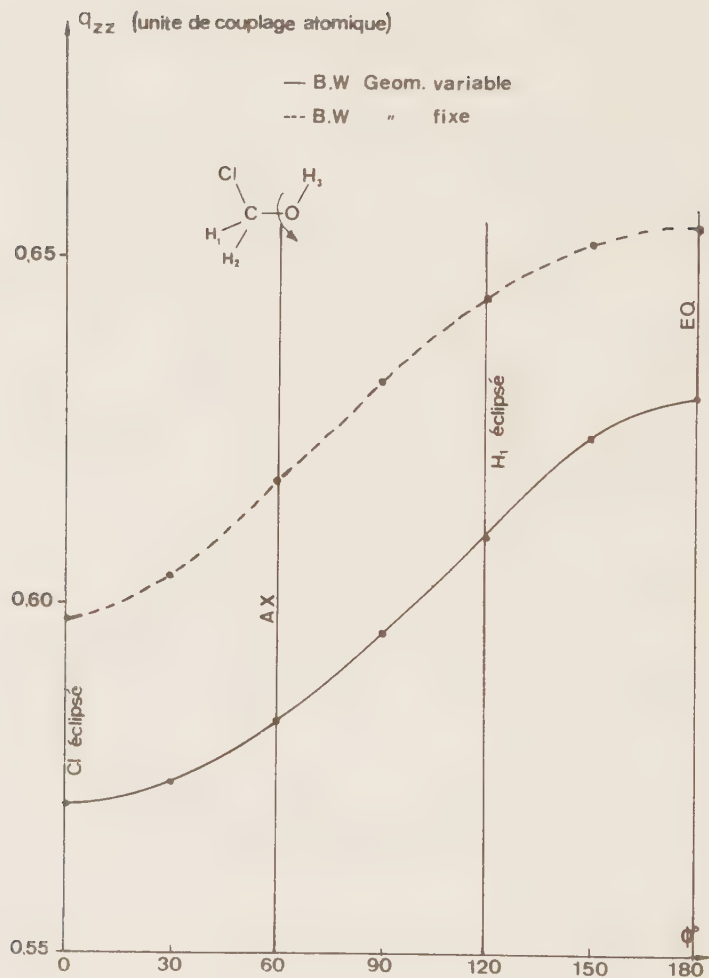


Diagramme 8.1. Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de rotation pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$. Paramètres de Boyd et Whitehead.

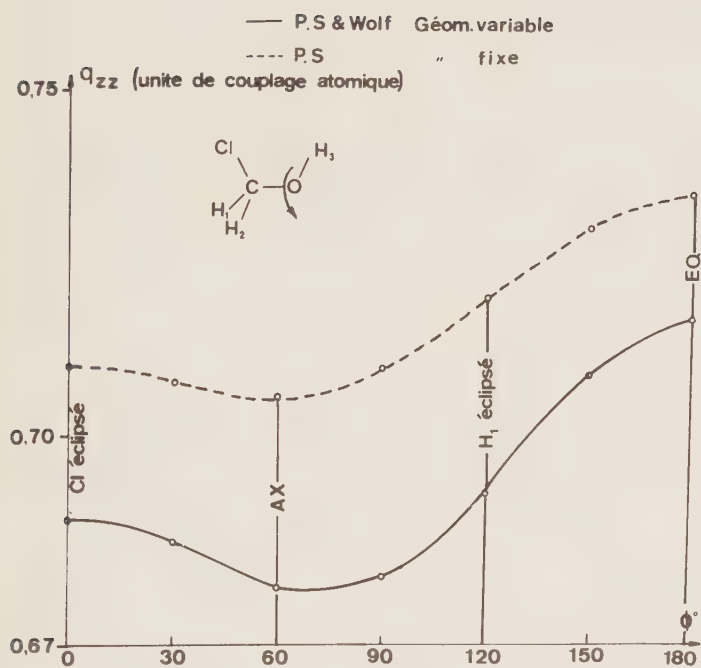


Diagramme 8.2. Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de rotation pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$. Paramètres de Pople et Santry

Les coordonnées atomiques pour les atomes: Cl, H₁, H₂, H₃ lorsque la géométrie de la molécule est considérée fixe sont :

	⁰ X (Å)	⁰ Y (Å)	⁰ Z (Å)
Cl	1,6508	0	-0,5836
H ₁	-0,5058	0,8760	-0,3576
H ₂	-0,5058	-0,8760	-0,3576
H ₃	0,9022 Cos φ	0,9022 Sin φ	1,7444

Jusqu'ici nous avons considéré que la fréquence anormalement basse du chlore dans les α-chloroéthers était due à l'interaction entre la liaison C-Cl et la paire d'électrons libres de l'oxygène.



Si, nous supposons que seuls les paires 2p de l'oxygène participent à cette interaction, on s'attend à ce que la polarisation de la liaison soit maximale et la constante de couplage minimale lorsque l'angle dièdre entre le plan formé par O-C-Cl et celui formé par C-O-C est 90° et l'interaction minimale et la constante de couplage maximale lorsque le même angle dièdre est 0°. Or, dans le dioxane, éther cyclique formé de six atomes et ayant la forme "chaise", les positions axiale et équatoriale du chlore correspondent respectivement aux angles dièdres 60 et 0 degré. Lorsque nous tournons la liaison O-H₃ autour de l'axe de la liaison C-O d'une position où le H₃ est éclipsée par le chlore c'est-à-dire l'angle dièdre=0 et l'angle de rotation φ=0° à une position où le H₃ est en trans par rapport au chlore, c'est-à-dire l'angle dièdre=0 mais l'angle de rotation φ=180°, nous attendons que la constante de couplage soit minimale lorsque

l'angle $\phi=90^\circ$ et tend vers un maximum lorsque $\phi=180^\circ$, avec une valeur probablement différente de celle qu'il avait à $\phi=0^\circ$.

Les résultats des calculs CNDO faits avec les paramètres de Boyd et Whitehead diagramme (8.1.) montrent dans tous les deux cas: géométrie fixe ou variable un maximum pour $\phi=180^\circ$, ce maximum tend vers un minimum lorsque $\phi=0^\circ$. L'écart entre les valeurs de la constante de couplage pour les positions axiale et équatoriale est cependant en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Les calculs faits selon les paramètres de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe diagramme (8.2) fournissent des résultats conformes à ce que nous attendions. L'écart entre les valeurs de la constante de couplage dans les positions axiale et équatoriale (180° et 60°) reste toujours en accord avec l'expérience. Nous supposons que la différence de comportement entre ces deux diagrammes provient de la différence qu'il y a entre la manière d'évaluer les paramètres (voir chapitre 4). Boyd et Whitehead (12) admettent que leur méthode de calcul avec les paramètres comme ils les ont évalués convient surtout aux molécules diatomiques.

b. Energie totale de la molécule

Le diagramme obtenu (8.3) d'après les paramètres de Boyd et Whitehead possède une allure semblable à celui obtenu pour la constante de couplage. C'est-à-dire, la valeur de l'énergie décroît lorsque l'angle de rotation varie de 180° à 0° . La molécule semble avoir son maximum de stabilité lorsque ϕ est entre 0° et 30° , alors que normalement la forme éclipse n'est pas considérée comme stable.

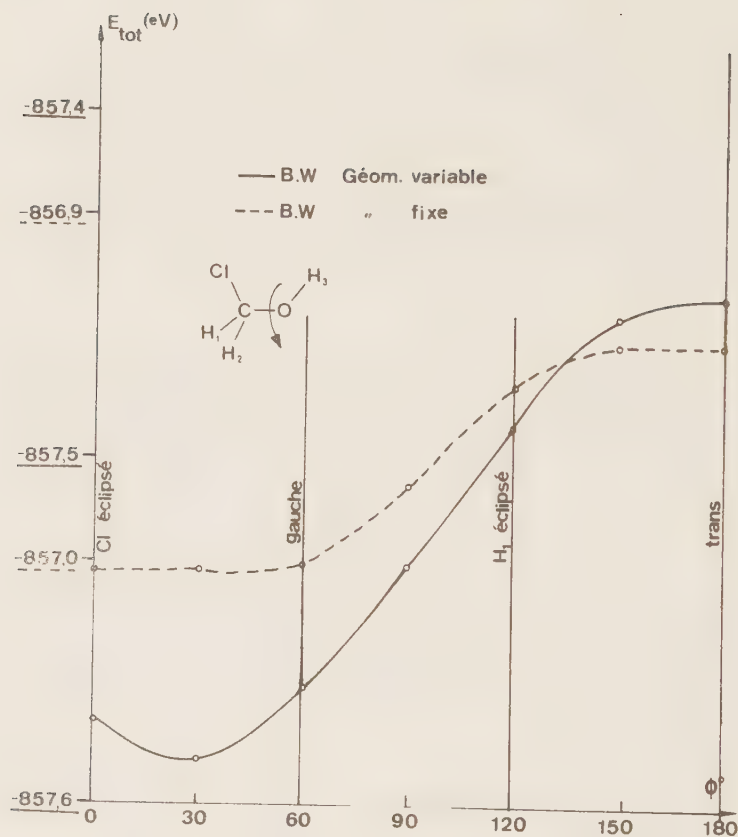


Diagramme 8.3. Variation de l'énergie de la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Boyd et Whitehead.

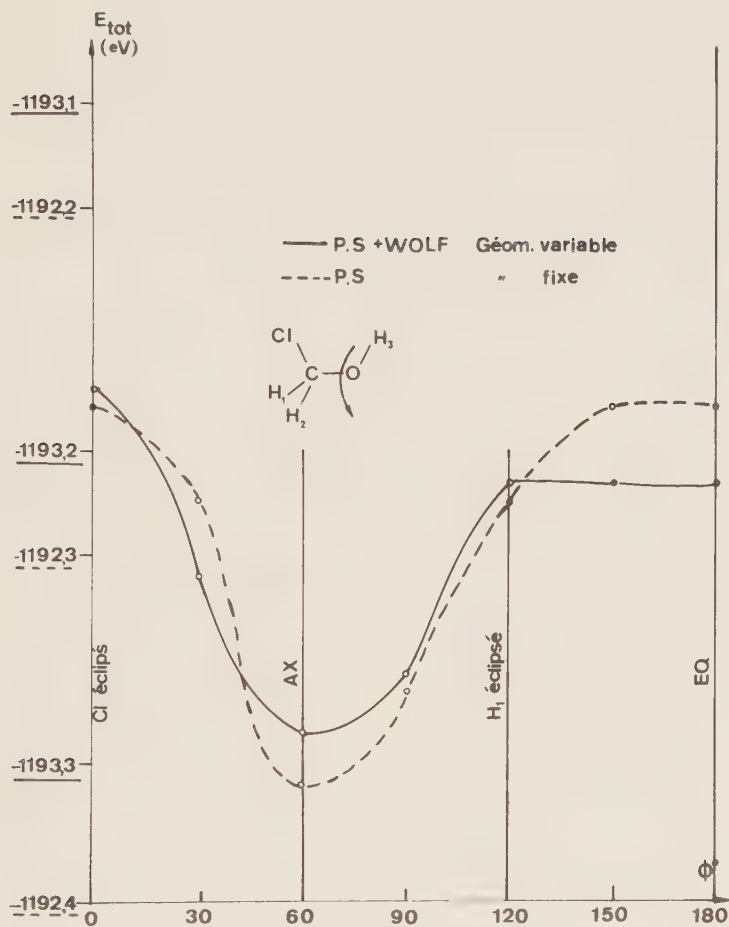


Diagramme 8.4. Variation de l'énergie de la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Pople et Santry.

Tableau 8.2. Résultats des calculs CNDO (Paramètres Boyd et Whitehead)
Pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl OH}$, géométrie variable.

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	Population des orbitales P de l'oxygène			variations paramètres en fonctions de ϕ				
			P_x	P_y	R_1 (Å)	R_2 (Å)	R_3 (Å)	α (°)	β (°)	
0	-0,571	-857,576	1,6037	1,9707	1,280	0,961	1,774	123,3	114,4	
30	-0,574	-857,577	1,6033	1,9619	1,279	0,962	1,775	123,1	114,5	
60	-0,583	-857,566	1,6024	1,9467	1,279	0,962	1,774	122,6	114,4	
90	-0,596	-857,531	1,6054	1,9408	1,279	0,961	1,772	122,9	114,1	
120	-0,610	-857,491	1,5918	1,9518	1,280	0,961	1,769	121,9	113,0	
150	-0,624	-857,460	1,5782	1,9627	1,282	0,961	1,765	121,2	112,8	
180	-0,630	-857,454	1,5640	1,9691	1,283	0,961	1,763	120,0	112,5	

Tableau 8.3. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe) pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$, géométrie variable

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	Population des orbitales p de l'oxygène			variations paramètres en fonction de ϕ					
			P_x	P_y	R_1^0 (A)	R_2^0 (A)	R_3^0 (A)	α (o)	β (o)		
0	-0,688	-1193,182	1,3345	1,9696	1,368	1,034	1,788	113,9	112,4		
30	-0,684	-1193,236	1,3148	1,9617	1,369	1,043	1,798	109,3	111,5		
60	-0,678	-1193,291	1,3217	1,9647	1,367	1,041	1,798	110,2	110,7		
90	-0,679	-1193,264	1,3192	1,9404	1,366	1,041	1,800	109,8	109,5		
120	-0,692	-1193,209	1,3149	1,9493	1,370	1,043	1,796	110,1	107,8		
150	-0,710	-1193,257	1,2999	1,9623	1,365	1,041	1,791	109,0	105,3		
180	-0,717	-1193,209	1,2928	1,9689	1,366	1,042	1,789	108,9	104,2		

Les calculs d'après les paramètres de Pople et Santry pour la géométrie fixe, ainsi que les calculs avec la sous-routine de Wolfe pour la géométrie variable diagramme (8.4) montrent un minimum, donc une stabilité maximale pour la molécule autour de 60° , cela correspond à la forme "gauche". La molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ n'existe pas en réalité, mais pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$, le monochlorométhyl méthyl éther les expériences faites afin de déterminer sa structure moléculaire ont montré qu'elle possède la forme "gauche" (36) et (37). Ceci est vraisemblablement une manifestation de l'effet "anomérique" (62) et (63).

c. Variation de la charge totale des atomes.

D'après le modèle $\text{R-O-CH}_2\text{Cl}$, les interactions que nous avons supposé exister entre la liaison C-Cl et la paire d'électrons libres de l'oxygène, nous pensions qu'à fur et à mesure que l'angle de rotation ϕ s'éloigne de zéro, la charge de l'atome de chlore deviendrait de plus en plus négative pour atteindre son maximum à 90° , et que la charge sur l'oxygène à ce point atteindrait au contraire sa valeur la plus positive.

Les résultats obtenus d'après les calculs faits avec les paramètres de Boyd et Whitehead ainsi que ceux de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe diagramme (8.5 à 8.8) semblent à première vue montrer qu'au contraire l'augmentation de la charge négative sur le chlore provient plutôt des atomes d'hydrogène, spécialement de H_3 et de H_2 et que la charge sur l'oxygène et le carbone reste pratiquement constante.

Il est cependant possible de supposer qu'un tel diagramme ne rend pas bien compte du déplacement de la charge entre le chlore et l'oxygène, car la charge donnée est la somme des charges de tous les orbitales d'un atome. Il est donc préférable d'examiner la variation de population de l'orbitale P_y de l'oxygène avec

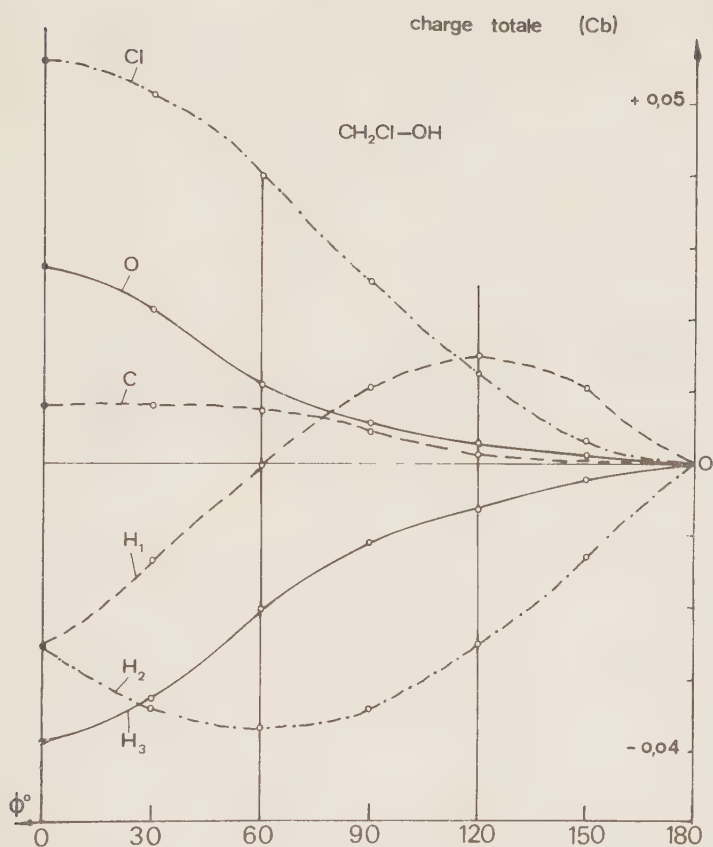


Diagramme 8.5. Variation de la charge totale sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Boyd et Whitehead, géométrie fixe.

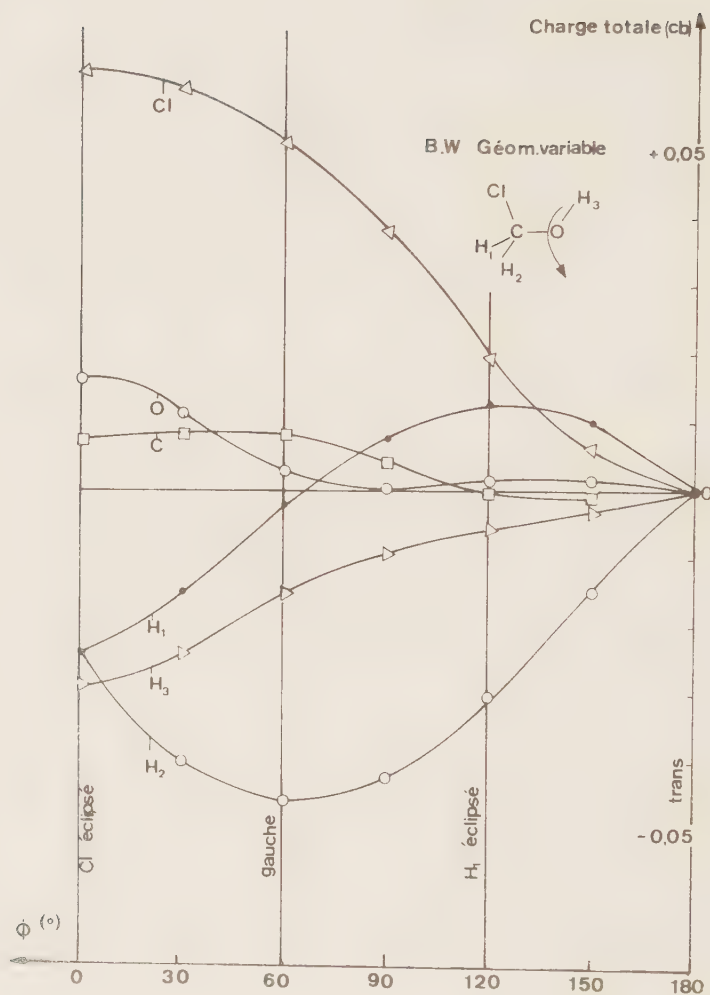


Diagramme 8.6. Variation de la charge totale sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Boyd et Whietead, géométrie variable.

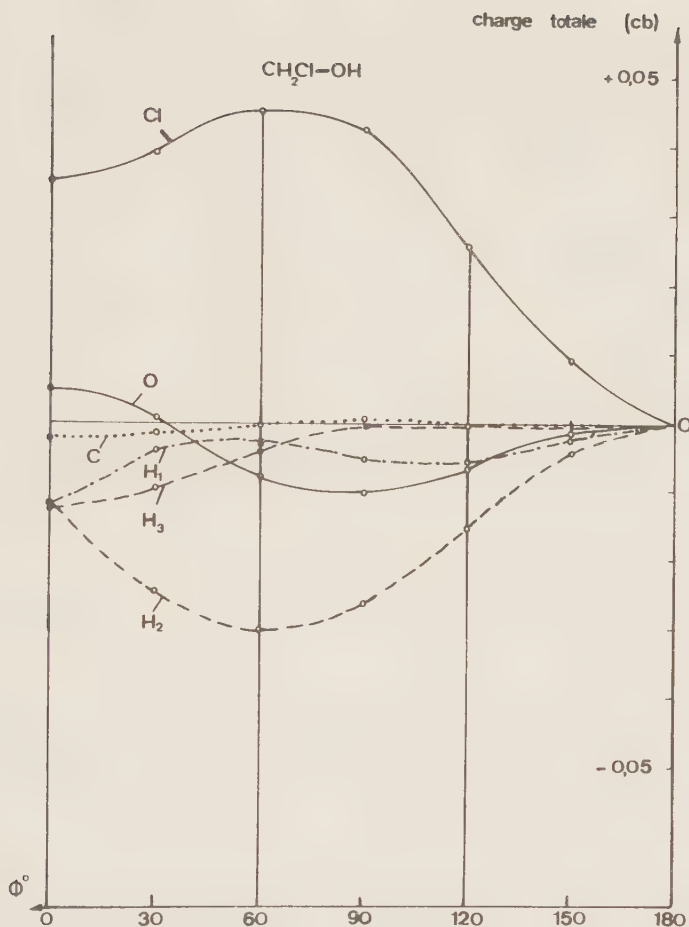


Diagramme 8.7. Variation de la charge totale sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Pople et Santry, géométrie fixe.

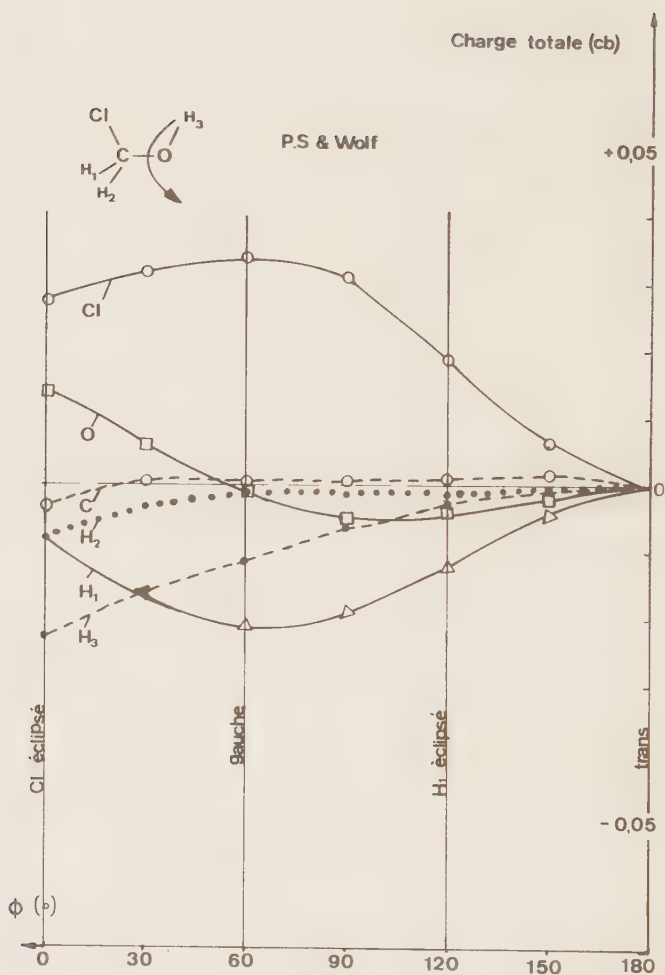


Diagramme 8.8. Variation de la charge totale sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ en fonction de l'angle de rotation. Paramètres de Pople et Santry, géométrie variable.

l'angle de rotation, l'orbitale que nous supposons être responsable pour l'interaction d'hyperconjugaison entre le chlore et l'oxygène.

Pour avoir une autre preuve que la variation de la charge sur l'atome du chlore ne provient pas des atomes d'hydrogène, nous avons effectué les calculs CNDO pour la molécule $\text{CCl}_3\text{-OH}$, autrement dit nous avons remplacé les hydrogènes sur le carbone par les atomes de chlore. Le résultat obtenu pour la variation des charges montre que malgré ce changement, il y a une variation de charge sur l'atome de chlore, cela nous laisse croire que cette variation ne provient pas totalement des atomes d'hydrogène, mais plutôt de l'atome d'oxygène.

Nous remarquons également qu'en considérant la géométrie de la molécule fixe ou variable, les résultats sont semblables. Pour cette raison et dans le cas d'autres molécules nous nous contenterons de donner uniquement des diagrammes de charge lorsque la géométrie de la molécule est considérée variable.

d. Variation de la population des orbitales p_x et p_y

Les diagrammes (8.9) et (8.10) montrent le comportement des orbitales p_x et p_y avec la variation de l'angle de rotation ϕ . Dans tous les cas la variation de l'orbitale p_y va dans le sens attendu avec un minimum à 90° . Il est intéressant de remarquer, spécialement pour les résultats obtenus d'après Pople et Santry et Wolfe que l'augmentation de la charge négative sur le chlore diagramme (8.8) est égale à la diminution de la population dans l'orbitale p_y de l'oxygène. Nous pouvons donc penser que l'augmentation de la charge négative sur l'atome de chlore provient en grande partie des électrons placés dans l'orbitale p_y de l'oxygène, ce qui serait en accord avec l'hypothèse du départ.

Quant à l'orbitale p_x , il est difficile de pouvoir parler de son comportement étant donné qu'il est entré dans la formation de la liaison O-H_3 et est de ce fait affecté par beaucoup d'autres facteurs.

Tableau 8.4. Variation de charge sur les atomes de
CH₂Cl-OH (géométrie variable, paramètres
de Boyd et Whitehead)

ϕ°	C	O	Cl	H ₁	H ₂	H ₃
0	3,495	6,593	7,326	0,983	0,983	0,617
30	3,496	6,588	7,324	0,997	0,971	0,621
60	3,496	6,579	7,316	1,009	0,966	0,631
90	3,493	6,577	7,303	1,019	0,969	0,637
120	3,495	6,578	7,284	1,021	0,978	0,640
150	3,487	6,578	7,271	1,022	0,996	0,643
180	3,488	6,576	7,265	1,012	1,012	0,646

Tableau 8.5. Variation de charge sur les atomes de
CH₂Cl-OH (géométrie variable, paramètres de
Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe)

ϕ°	C	O	Cl	H ₁	H ₂	H ₃
0	3,744	6,242	7,172	1,004	1,004	0,832
30	3,747	6,234	7,176	0,995	1,009	0,837
60	3,747	6,227	7,178	0,991	1,011	0,844
90	3,747	6,223	7,175	0,993	1,011	0,850
120	3,748	6,225	7,163	1,000	1,011	0,851
150	3,748	6,227	7,150	1,008	1,013	0,853
180	3,747	6,228	7,144	1,012	1,012	0,855

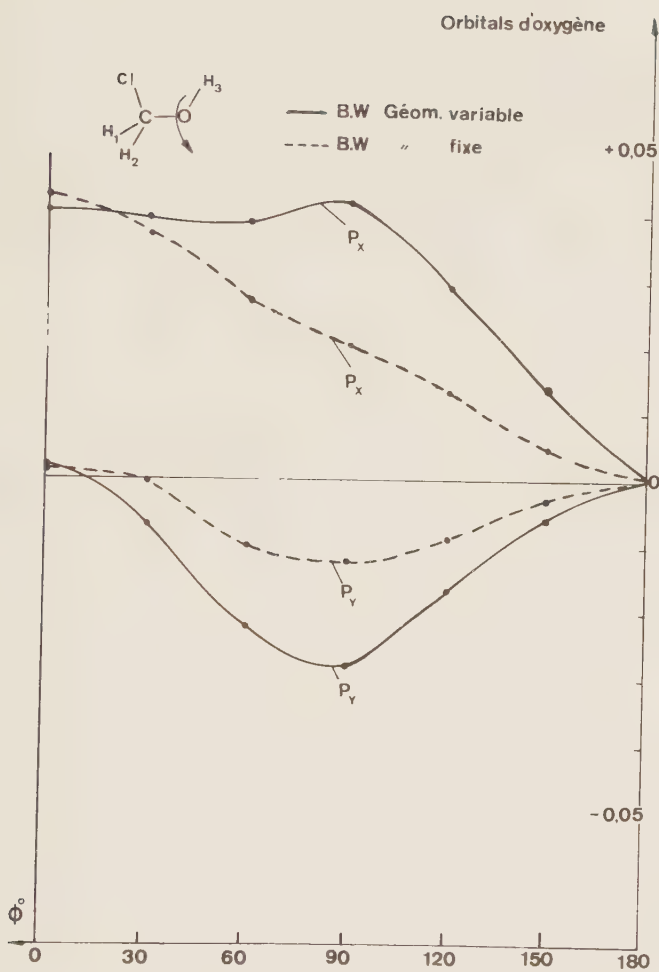


Diagramme 8.9. Variation de population des orbitales p_x et p_y en fonction de l'angle de rotation pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$. Paramètres de Boyd et Whitehead.

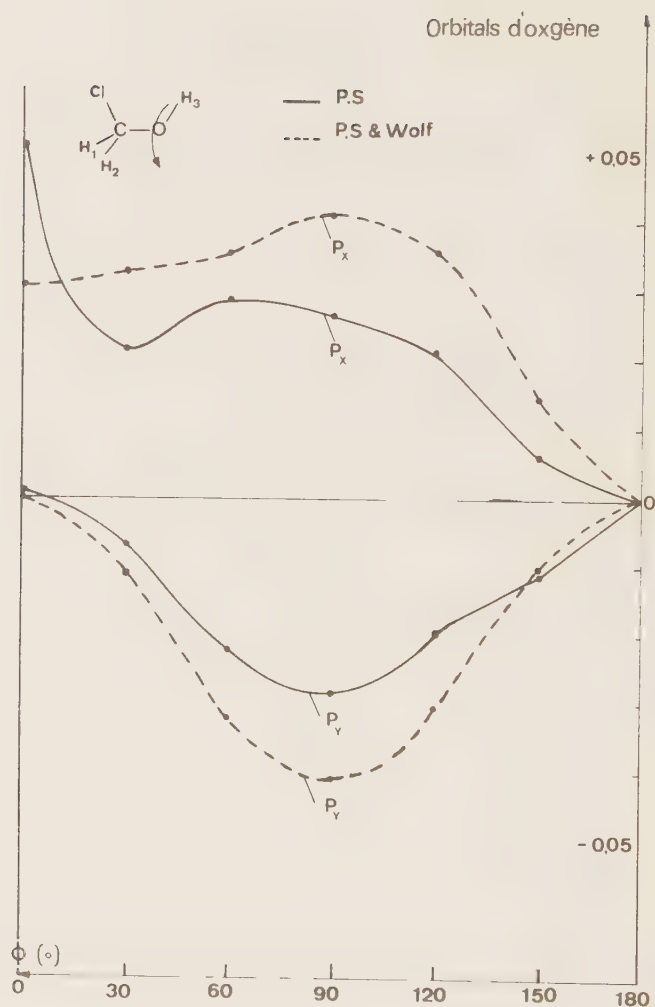


Diagramme 8.10. Variation de population des orbitales p_x et p_y en fonction de l'angle de rotation pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{OH}$. Paramètres de Pople et Santry.

8.2. Molécule $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$

a. Variation de la constante de couplage

Les résultats obtenus d'après les calculs faits, soit en utilisant les paramètres de Boyd et Whitehead, soit en utilisant les paramètres de Pople et Santry, avec la sous-routine de Wolfe, diagramme (8.11) vont dans le même sens que ceux obtenus déjà pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$. Ces résultats ont été discutés en détail à la section 8.1.

b. Variation de l'énergie totale de la molécule

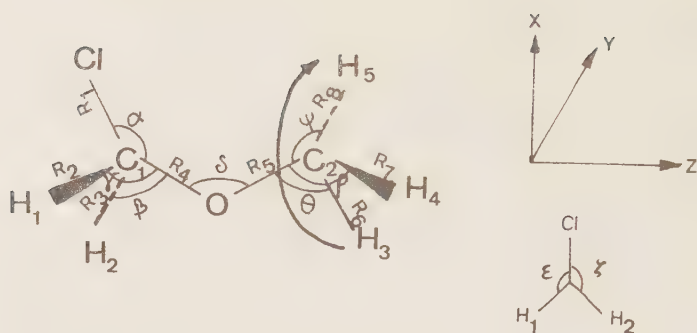
Nous remarquons que la valeur de l'énergie totale de la molécule diagramme (8.12) calculée par les deux méthodes, tend vers un minimum autour de $\phi = 60^\circ$. Cela correspond effectivement à la forme "gauche". Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par (36), (37), (62) et (63).

c. Variation de la charge totale sur les atomes

Les courbes représentant la variation de la charge du chlore diagramme (8.13) ont la même allure que celles obtenues pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$, nous constatons donc qu'en remplaçant l'atome H_3 par le groupement $-\text{CH}_3$, les résultats des calculs ne changent pas sensiblement et l'augmentation de la charge sur le chlore provient surtout des atomes d'hydrogène.

d. Variation des orbitales p_x et p_y de l'oxygène

Dans tous les cas l'orbitale p_y diminue de $\phi = 180^\circ$ pour atteindre son minimum à 90° diagramme (8.14), cela est comparable avec les résultats des calculs obtenus pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$.



$$R_{C_1-Cl} = 1,751 \text{ (Å)} \quad C_1 \hat{O} C_2 = 113^\circ 20'$$

$$R_{C-O} = 1,426 \text{ (Å)} \quad Cl \hat{C}_1 O = 112^\circ 30'$$

$$R_{C-H} = 1,073 \text{ (Å)} \quad HC \hat{O} = 109^\circ 30'$$

paramètres variables : R_1, R_4, R_5, α et δ

Tableau 8.6. Coordonnées atomiques pour la molécule
 $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$ (géométrie fixe)

	X	Y	Z
C_1	0	0	0
C_2	$1,3124 \cos \phi$	$1,3124 \sin \phi$	1,9828
O	0	0	1,426
Cl	-1,6234	0	-0,6559
H_1	0,5057	0,8808	-0,3461
H_2	0,5057	-0,8808	-0,3461
H_3	$1,2367 \cos \phi$	$1,2367 \sin \phi$	3,0486
H_4	$2,6121 \cos$ ($\phi - 31^\circ 34'$)	$2,6121 \sin$ ($\phi - 31^\circ 34'$)	1,6586
H_5	$2,6121 \cos$ ($\phi - 31^\circ 34'$)	$2,6121 \sin$ ($\phi + 31^\circ 34'$)	1,6586

Tableau 8.7. Coordonnées atomiques pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$ (géométrie variable)
sont variables : R_1, R_4, R_5, α et δ

	X	Y	Z
C_1	0	0	0
C_2	$-R_5 \sin \delta \cos \phi$	$-R_5 \sin \delta \sin \phi$	$R_4 - R_5 \cos \delta$
O	0	0	R_4
Cl	$-R_1 \sin \alpha$	0	$R_1 \cos \alpha$
H_1	$-R_3 \sin \beta \cos \zeta$	$R_3 \sin \beta \sin \zeta$	$R_3 \cos \beta$
	$-R_2 \sin \gamma \cos \epsilon$	$-R_2 \sin \gamma \sin \epsilon$	$R_2 \cos \gamma$
H_3	$[(R_6 \cos \theta - R_5) \sin \delta - R_6 \sin \theta \cos \delta]$ $\cos \phi - [(R_6 \cos \theta - R_5) \sin \delta - R_6 \sin \theta \cos \delta] \sin \phi$	$[R_6 \sin \theta \cos \delta - (R_6 \cos \theta - R_5) \sin \delta] \sin \phi$	$R_4 - (R_5 - R_6 \cos \theta) \cos \delta + R_6 \sin \theta \sin \delta$
H_4	$[(R_7 \cos \rho - R_5) \sin \delta - R_7 \sin \rho \cos \lambda \cos \delta] \cos \phi + (R_7 \sin \rho \sin \lambda) \sin \phi$	$[R_7 \sin \rho \cos \lambda \cos \delta - (R_7 \cos \rho - R_5) \sin \delta] \sin \phi + (R_7 \sin \rho \sin \lambda) \cos \phi$	$R_4 - (R_5 - R_7 \cos \rho) \cos \delta + R_7 \sin \rho \cos \lambda \sin \delta$
H_5	$[(R_8 \cos \psi - R_5) \sin \delta - (R_8 \sin \psi \cos \eta \cos \delta) \cos \phi] - (R_8 \sin \psi \sin \eta) \sin \phi$	$[R_8 \sin \psi \cos \eta \cos \delta - (R_8 \cos \psi - R_5) \sin \delta] \sin \phi - (R_8 \sin \psi \sin \eta) \cos \phi$	$R_4 - (R_5 - R_8 \cos \psi) \cos \delta + (R_8 \sin \psi \cos \eta \sin \delta)$

Tableau 8.8. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Boyd & Whitehead)
pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$, géométrie variable

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	Population des orbitales p de l'oxygène		variations paramètres en fonction de ϕ					
			P_x	P_y	R_1 (Å)	R_4 (Å)	R_5 (Å)	α (°)	δ (°)	
0	-0,575	-1022,036	1,744	1,942	1,777	1,282	1,296	116,3	146,4	
30	-0,576	-1022,040	1,740	1,930	1,777	1,283	1,296	116,1	145,1	
60	-0,581	-1022,039	1,741	1,912	1,777	1,284	1,296	115,4	143,1	
90	-0,591	-1022,017	1,747	1,909	1,774	1,285	1,296	114,6	142,3	
120	-0,602	-1021,984	1,747	1,914	1,771	1,286	1,296	113,7	142,6	
150	-0,612	-1021,963	1,736	1,928	1,766	1,287	1,294	113,0	142,2	
180	-0,617	-1021,958	1,733	1,938	1,766	1,288	1,294	112,7	142,1	

Tableau 8.9. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Pople & Santry avec la sous-routine de Wolfe) pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$, géométrie variable

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	Population des orbitales p de l'oxygène		variations paramètres en fonction de ϕ					
			P_x	P_y	R_1 (Å)	R_4 (Å)	R_5 (Å)	α (°)	δ (°)	
0	-0,705	-1429,186	1,420	1,941	1,803	1,364	1,377	112,7	115,9	
30	-0,704	-1429,232	1,417	1,928	1,804	1,365	1,380	112,3	115,3	
60	-0,706	-1429,322	1,401	1,916	1,809	1,371	1,389	110,9	112,3	
90	-0,712	-1429,343	1,372	1,914	1,804	1,367	1,389	107,9	105,8	
120	-0,718	-1429,251	1,395	1,919	1,806	1,374	1,390	107,4	111,7	
150	-0,721	-1429,291	1,346	1,932	1,809	1,370	1,390	103,3	104,2	
180	-0,720	-1429,326	1,331	1,941	1,808	1,371	1,393	101,9	102,3	

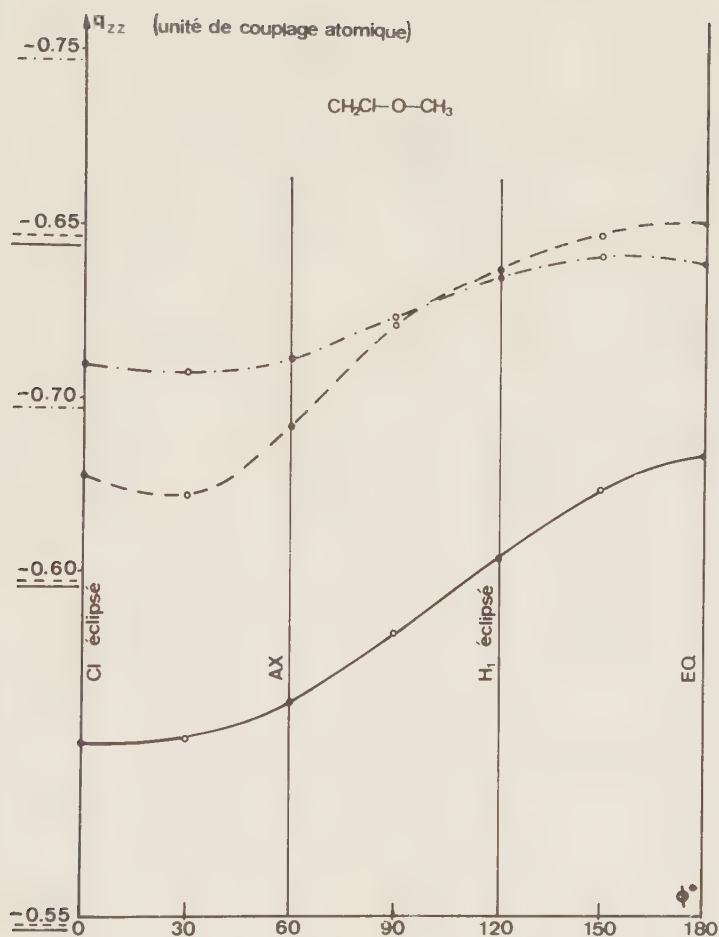


Diagramme 8.11. Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de rotation pour la molécule CH₃-O-CH₂Cl.

- paramètres de Boyd et Whitehead, géom. fixe
- paramètres de Boyd et Whitehead, géom. variable
- .-.- paramètres de Pople et Santry, géom. variable

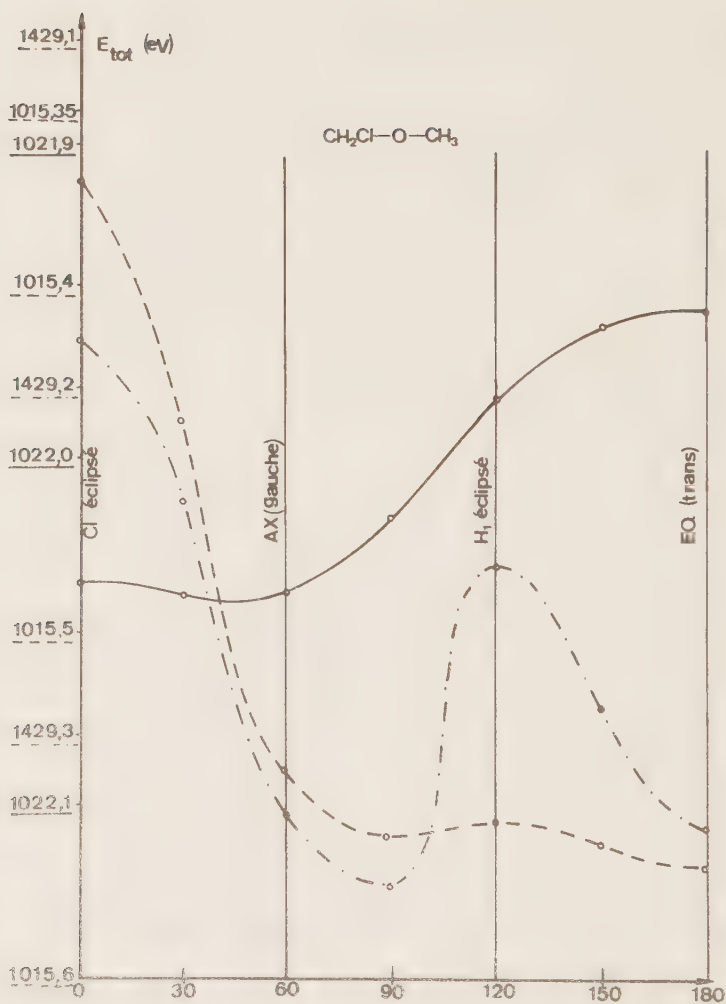


Diagramme 8.12. Variation de l'énergie de la molécule en fonction de l'angle de rotation.

- Paramètres de B.W., géom. fixe
- Paramètres de B.W., géom. variable
- .- Paramètres de P.S., géom. variable

Tableau 8.10. Variations des charges sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$ (géométrie variable, paramètres de Boyd & Whitehead.)

ϕ°	C_1	Cl	O	H_1	H_2	$\Sigma\text{-CH}_3$
0	3,480	7,325	6,518	0,991	0,991	6,691
30	3,483	7,324	6,515	0,998	0,983	6,693
60	3,485	7,319	6,511	1,006	0,978	6,698
90	3,483	7,309	6,513	1,011	0,979	6,701
120	3,478	7,296	6,519	1,014	0,987	6,702
150	3,476	7,284	6,521	1,013	0,997	6,705
180	3,475	7,279	6,523	1,007	1,007	6,706

Tableau 8.11. Variation des charges sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl-O-CH}_3$ (géométrie variable, paramètres de Pople & Santry avec la sous-routine de Wolfe)

ϕ°	C_1	Cl	O	H_1	H_2	$\Sigma\text{-CH}_3$
0	3,739	7,179	6,205	1,005	1,005	6,864
30	3,740	7,180	6,202	1,008	1,001	6,865
60	3,743	7,179	6,197	1,010	0,998	6,870
90	3,740	7,173	6,196	1,012	1,002	6,875
120	3,745	7,166	6,198	1,010	1,001	6,876
150	3,740	7,165	6,198	1,010	1,004	6,879
180	3,739	7,166	6,198	1,008	1,008	6,878

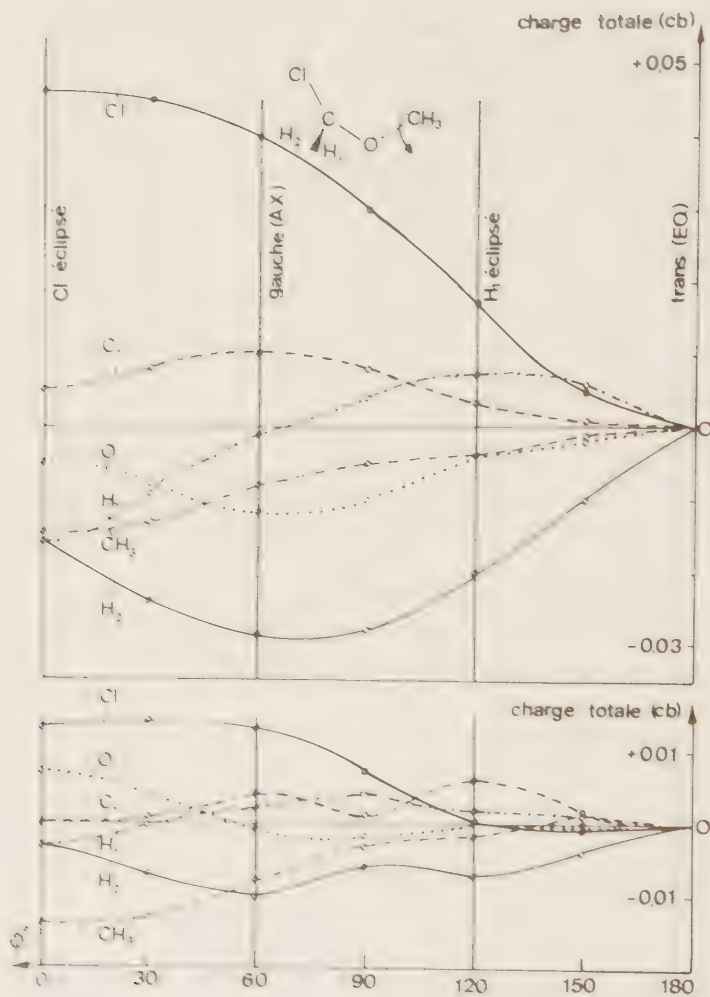


Fig. 8.13. Variation de la charge totale en fonction de l'angle de rotation. Géométrie variable.
 en bas : Paramètres Pople et Santry.
 en haut : Paramètres Boyd et Whitehead.

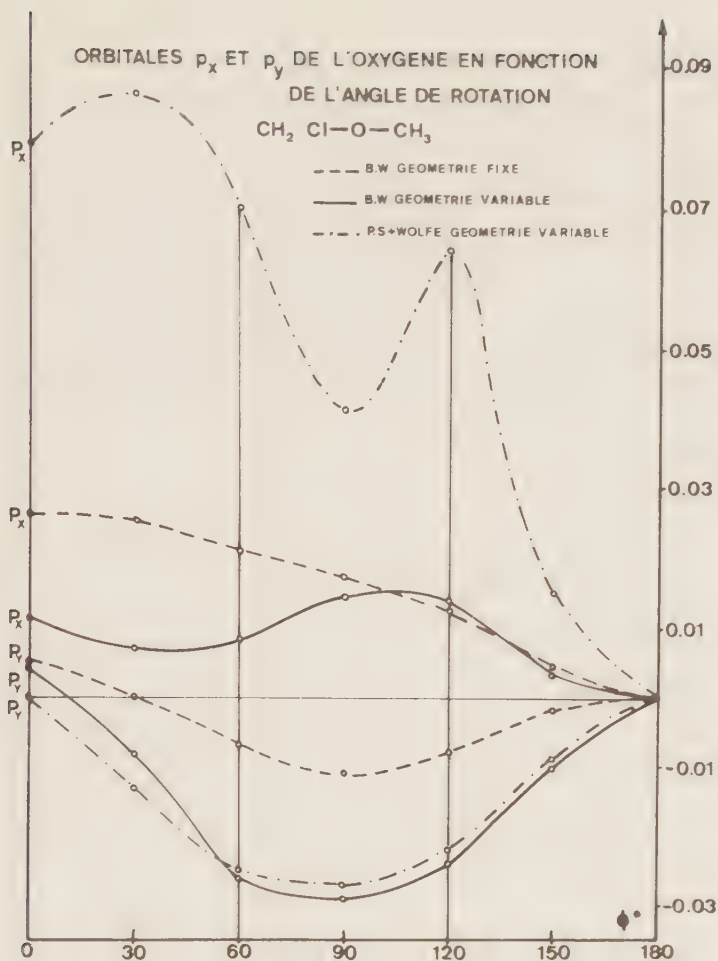
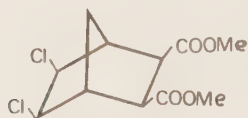


Diagramme 8.14. Variation de la population à l'intérieur
des orbitales p_x et p_y de l'oxygène.

8.3. Molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$

a. Variation de la constante de couplage

Les résultats obtenus après avoir effectué les calculs avec les paramètres de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe se révèlent de nouveau plus conformes aux résultats expérimentaux que ceux obtenus d'après les paramètres de Boyd et Whitehead. Si nous comparons les valeurs de la constante de couplage, diagramme (8.15) lorsque $\phi = 0^\circ$ (les atomes de chlore s'éclipsent) et $\phi = 120^\circ$ (un chlore éclipse un hydrogène) avec celles que nous avons observées expérimentalement pour les composés V et VI tableau (6.5) nous constatons

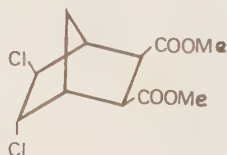


V

34,403

34,689

(MHZ)

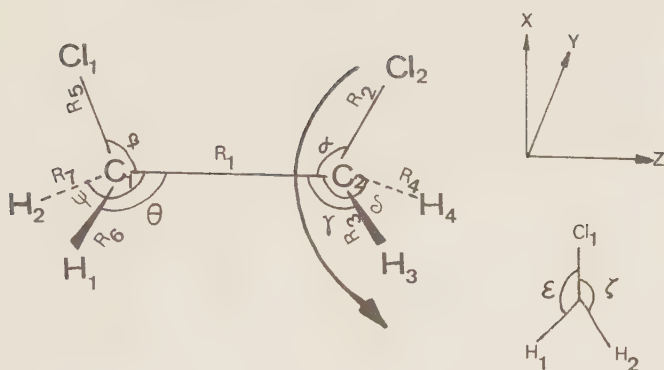


VI

35,234

35,335

que la différence est aussi faible et de même ordre de grandeur. L'on peut comparer de même les valeurs de la constante de couplage pour $\phi = 60^\circ$ et $\phi = 180^\circ$, c'est-à-dire respectivement les positions "gauche" ou axiale et "anti" ou équatoriale avec celles obtenues expérimentalement pour les cis et trans 1,2-dichlorocycloheptane et dichlorocyclooctane tableau (6.5). Nous remarquons que la petite différence de fréquence de résonance observée



$$R_{C-H} = 1,08 \text{ (\AA)}$$

$$C_1 - C_2 - Cl = 110^\circ$$

$$R_{C-C} = 1,54 \text{ (\AA)}$$

$$H - C_1 - C_2 = 109^\circ 30'$$

$$R_{C-Cl} = 1,77 \text{ (\AA)}$$

paramètres variables : $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, \alpha$ et β

Tableau 8.12 Coordonnées atomiques pour la molécule
CH₂Cl-CH₂Cl à géométrie variable.

	X	Y	Z
C ₁	O	O	O
C ₂	O	O	R ₁
Cl ₁	R ₅ sin β	O	R ₅ Cos β
Cl ₂	R ₂ Sin α cos φ	R ₂ Sin α Sin φ	R ₁ -R ₂ Cos α
H ₁	R ₆ Sin θ cos ε	R ₆ Sin θ Sin ε	R ₆ -Cos θ
H ₂	R ₇ Sin ψ cos ζ	-R ₇ Sin ψ Sin ζ	R ₇ Cos ψ
H ₃	R ₃ Sin γ Cos (φ+120°)	R ₃ Sin γ Sin (φ+120°)	R ₁ -R ₃ Cos γ
H ₄	R ₄ Sin δ Cos (φ+240°)	R ₄ Sin δ Sin (φ+240°)	R ₁ -R ₄ Cos δ

Les coordonnées atomiques pour les atomes : Cl₂, H₃ et H₄ lorsque la géométrie de la molécule est considérée fixe sont:

	X	Y	Z
Cl ₂	1,663 Cos φ	1,663 Sin φ	2,145
H ₃	1,018 Cos (φ+120°)	-1,018 Sin (φ+120°)	1,900
H ₄	1,018 Cos (φ+240°)	-1,018 Sin (φ+240°)	1,900

Tableau 8.13 Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Boyd & Whitehead)
pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, géométrie variable

ϕ°	variation des paramètres en fonction de ϕ					
	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	R_1 (Å)	$R_2=R_5$ (Å)	$R_3=R_6$ (Å)	$R_4=R_7$ (Å)
0	-0,681	-998,352	1,550	1,760	1,102	1,103
30	-0,679	-998,408	1,550	1,758	1,102	1,104
60	-0,672	-998,524	1,548	1,758	1,102	1,104
90	-0,664	-998,606	1,553	1,757	1,102	1,103
120	-0,660	-998,645	1,558	1,755	1,103	1,102
150	-0,658	-998,698	1,557	1,751	1,103	1,101
180	-0,658	-998,732	1,555	1,750	1,103	1,101

Tableau 8.14. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe) pour la molécule $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ géométrie variable

			variation des paramètres en fonction de ϕ				
ϕ	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)	R_1 (Å)	$R_2=R_5$ (Å)	$R_3=R_6$ (Å)	α (o)	β (o)
0	-0,765	-1343,707	1,474	1,792	1,793	117,4	115,6
30	-0,761	-1343,788	1,465	1,792	1,791	116,2	115,1
60	-0,752	-1343,897	1,458	1,791	1,790	114,1	114,2
90	-0,746	-1343,843	1,460	1,790	1,791	114,2	114,1
120	-0,748	-1343,761	1,464	1,790	1,791	114,0	113,7
150	-0,751	-1343,816	1,461	1,790	1,789	113,3	112,5
180	-0,752	-1343,897	1,461	1,789	1,790	111,9	111,6

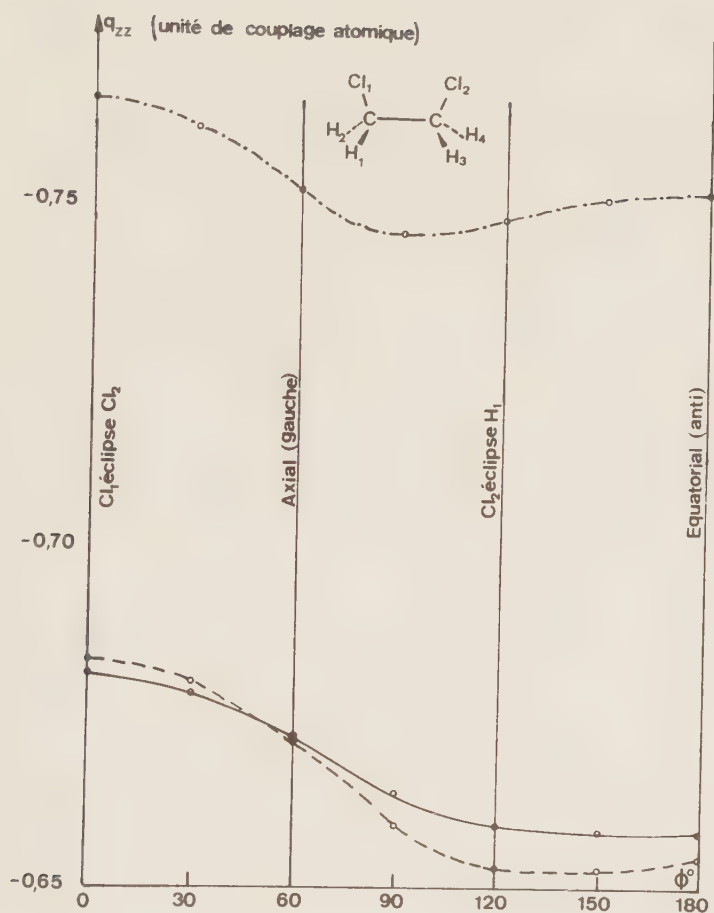


Diagramme 8.15. Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de rotation.

---- Paramètres de B.W., géom. fixe

— Paramètres de B.W., géom. variable

-.-. Paramètres de P.S., géom. variable

pour ces deux isomères se reflète dans l'égalité des valeurs de la constante de couplage en ces points, diagramme (8.15)

b. Energie totale de la molécule

L'énergie totale de la molécule d'après les calculs faits au moyen des paramètres de Boyd et Whitehead montre un maximum à $\phi = 0^\circ$. Cette courbe diminue graduellement pour atteindre un minimum à $\phi = 180^\circ$ diagramme (8.16).

Alors que les paramètres de Pople et Santry, avec la sous-routine de Wolfe nous fournissent de meilleurs résultats et en accord avec (64) qui donne une différence d'énergie de 1,2 (KCal/mole), soit 0,52 (ev) et une valeur 3,2 (KCal/mole), soit 0,14 (ev) pour la barrière de rotation entre les conformations "gauche" et "anti". Ainsi la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ semble avoir son maximum de stabilité à deux points $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 180^\circ$, c'est-à-dire lorsqu'elle a les conformations "gauche" et "anti".

c. Variation de la charge totale sur les atomes

Quant à la variation des charges sur les atomes, nous ne constatons pas de comportements intéressants à discuter, sauf que la diminution de la charge pour les atomes de chlore lorsqu'ils s'éclipsent $\phi = 0^\circ$ diagramme (8.17) pourrait être interprétée par la répulsion entre eux.

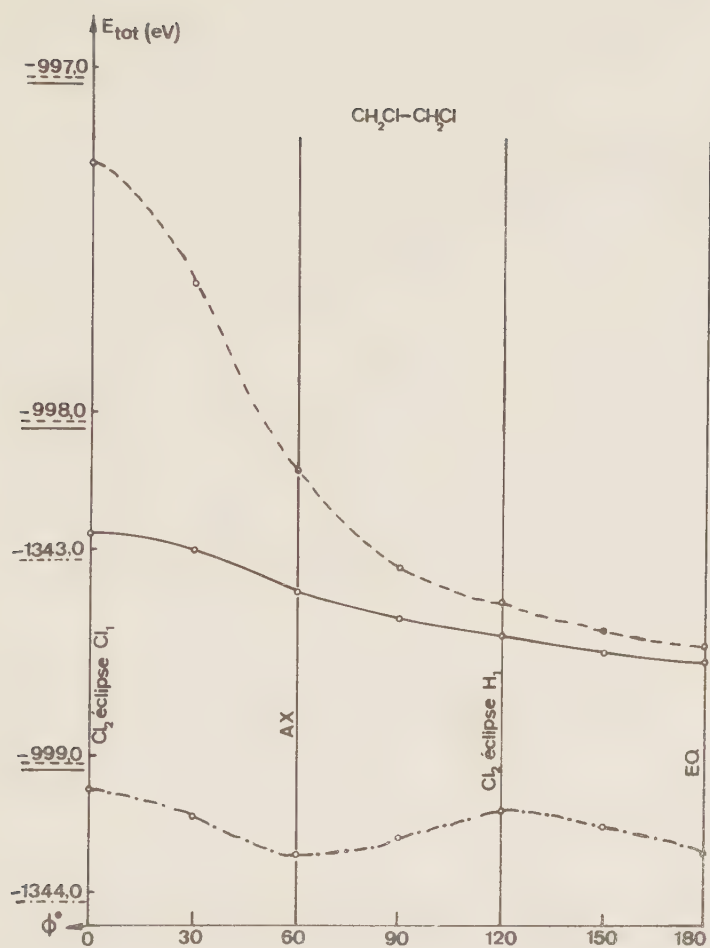


Diagramme 8.16. Variation de l'énergie en fonction de l'angle de rotation.

- Paramètres de B.W., géom. fixe
- _____ Paramètres de B.W., géom. variable
- .-. Paramètres de P.S., géom. variable

Tableau 8.15 Variation de charge sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (géométrie variable, paramètres de Boyd et Whitehead)

ϕ°	$\text{C}_1=\text{C}_2$	$\text{Cl}_1=\text{Cl}_2$	$\text{H}_1 = \text{H}_4$	$\text{H}_2 = \text{H}_3$
0	3,883	7,214	0,951	0,951
30	3,883	7,216	0,951	0,948
60	3,884	7,223	0,944	0,948
90	3,887	7,230	0,932	0,950
120	3,890	7,233	0,926	0,951
150	3,888	7,232	0,930	0,948
180	3,886	7,232	0,940	0,941

Tableau 8.16 Variation de charge sur les atomes de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (géométrie variable, paramètres de Pople et Santry avec la sous-routine de Wolfe)

ϕ°	$\text{C}_1=\text{C}_2$	$\text{Cl}_1=\text{Cl}_2$	$\text{H}_1 = \text{H}_4$	$\text{H}_2 = \text{H}_3$
0	3,903	7,123	0,986	0,987
30	3,901	7,127	0,987	0,982
60	3,900	7,136	0,982	0,980
90	3,901	7,142	0,974	0,982
120	3,903	7,140	0,971	0,985
150	3,902	7,135	0,975	0,986
180	3,901	7,133	0,982	0,982

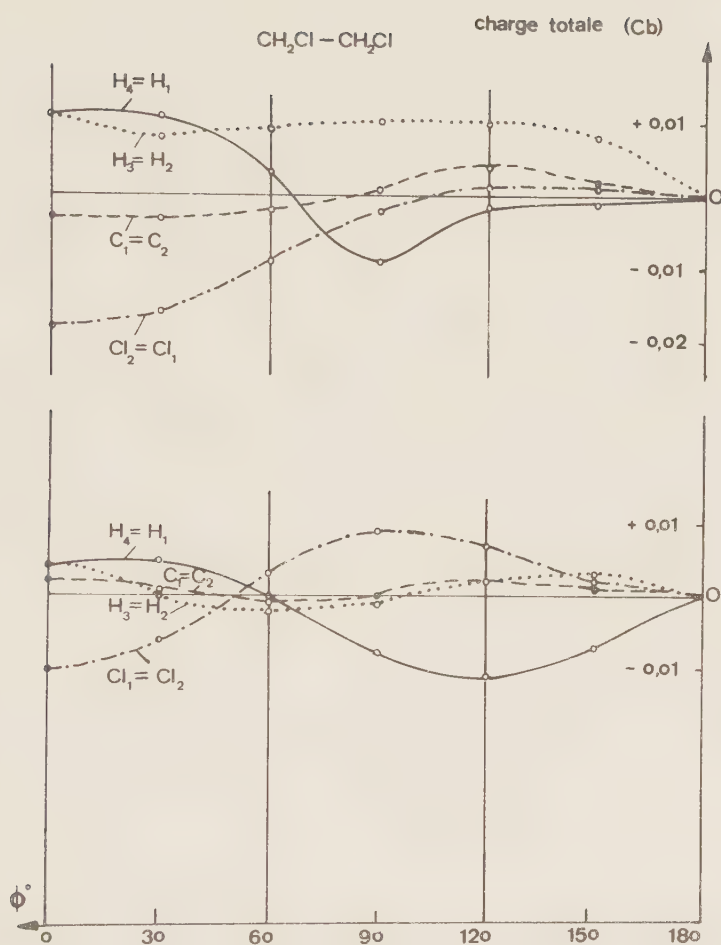


Diagramme 8.17. Variation de la charge totale en fonction de l'angle de rotation.

en bas : Paramètres de P.S., géom. variable

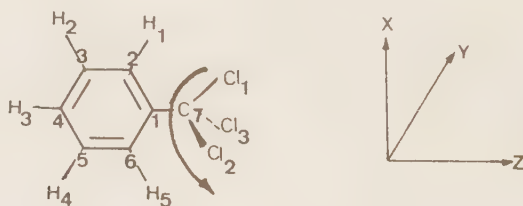
en haut : Paramètres de B.W., géom. variable

8.4. Molécule Trichlorotoluène

Pour cette molécule, nous avons fait des calculs lorsque sa géométrie est considérée fixe, car le nombre élevé d'atomes rend les calculs à géométrie variable particulièrement longs, de plus nous avons remarqué que dans le cas d'autres molécules l'effet de considérer la géométrie de la molécule variable n'est pas important sur les résultats des calculs.

a. Variation de la constante de couplage

Les deux courbes présentent un maximum à $\phi = 90^\circ$ diagramme (8.18) ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Kiichi et coll. (56). D'après eux pour la molécule p-chlorotrichlorotoluène, l'atome de chlore qui est perpendiculaire au plan aromatique doit avoir une valeur pour la constante de couplage, inférieure aux autres atomes de chlore



situés selon un angle dièdre 30° par rapport au plan contenant le cycle benzénique. D'autre part, nos résultats expérimentaux sur une série des trichlorotoluènes substitués étaient très aléatoires et pas du tout en accord avec les résultats de Kiichi. Il semble que l'orientation du groupe -CCl_3 dans ces molécules est très variable. Il serait intéressant de faire des calculs CNDO pour les trichlorotoluènes substitués afin d'examiner si le substituant a une influence particulière sur les résultats.

Tableau 8.17 Coordonnées atomiques pour la molécule
 $C_6H_5-CCl_3$, géométrie fixe.

	X	Y	Z
C_1	0	0	1,4
C_2	1,2124	0	0,7
C_3	1,2124	0	-0,7
C_4		0	-1,4
C_5	-1,2124	0	-0,7
C_6	-1,2124	0	0,7
C_7	0	0	2,888
Cl_1	$1,6684 \cos \Psi$	$1,6684 \sin \Psi$	3,4788
Cl_2	$1,6684 (\cos \phi + 120^\circ)$	$1,6684 (\sin \phi + 120^\circ)$	3,4788
Cl_3	$1,6684 (\cos \phi + 240^\circ)$	$1,6684 (\sin \phi + 240^\circ)$	3,4788
H_1	2,1476	0	1,24
H_2	2,1476	0	-1,24
H_3	0	0	-2,48
H_4	-2,1476	0	-1,24
H_5	-2,1476	0	1,24

Tableau 8.20 Variation de charge sur les atomes de $C_6H_5-CCl_3$
(géométrie fixe, paramètres Boyd et Whitehead)
La charge sur les atomes: $C_1, C_3, C_4, C_5, C_7, H_2,$
 H_3 et H_4 reste constante.

ϕ°	C_2	C_6	Cl_1	Cl_2	Cl_3	H_1	H_5
0	4,029	4,013	7,235	7,223	7,223	0,916	0,937
30	4,020	4,020	7,230	7,230	7,221	0,928	0,928
60	4,013	4,030	7,223	7,235	7,223	0,937	0,916
90	4,019	4,020	7,221	7,230	7,230	0,928	0,928
120	4,030	4,013	7,223	7,223	7,235	0,916	0,937
150	4,020	4,020	7,230	7,221	7,230	0,928	0,928
180	4,013	4,030	7,235	7,223	7,223	0,937	0,916

Tableau 8.21 Variation de charge sur les atomes de $C_6H_5-CCl_3$
(géométrie fixe, paramètres de Pople et Santry)
La charge sur les atomes: $C_1, C_3, C_4, C_5, C_7, H_2,$
 H_3 et H_4 reste constante.

ϕ°	C_2	C_6	Cl_1	Cl_3	Cl_3	H_1	H_5
0	3,991	3,987	7,136	7,124	7,124	0,986	0,993
30	3,989	3,989	7,132	7,132	7,120	0,990	0,990
60	3,987	3,991	7,124	7,136	7,124	0,993	0,986
90	3,989	3,989	7,120	7,132	7,132	0,990	0,990
120	3,991	3,987	7,124	7,124	7,136	0,986	0,993
150	3,989	3,989	7,132	7,120	7,132	0,990	0,990
180	3,987	3,991	7,136	7,124	7,124	0,993	0,986

Tableau 8.18. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Boyd et Whitehead, géométrie fixe) pour la molécule $C_6H_5-CCl_3$

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)
0	-0,651	-1992,820
30	-0,661	-1992,824
60	-0,672	-1992,820
90	-0,675	-1992,824
120	-0,672	-1992,820
150	-0,661	-1992,824
180	-0,651	-1992,820

Tableau 8.19. Résultats des calculs CNDO (Paramètres de Pople et Santry, géométrie fixe) pour la molécule $C_6H_5-CCl_3$

ϕ°	q_{zz} (unité couplage atomique)	E_{tot} (ev)
0	-0,732	-2765,886
30	-0,737	-2765,913
60	-0,744	-2765,886
90	-0,747	-2765,913
120	-0,744	-2765,886
150	-0,737	-2765,913
180	-0,732	-2765,886

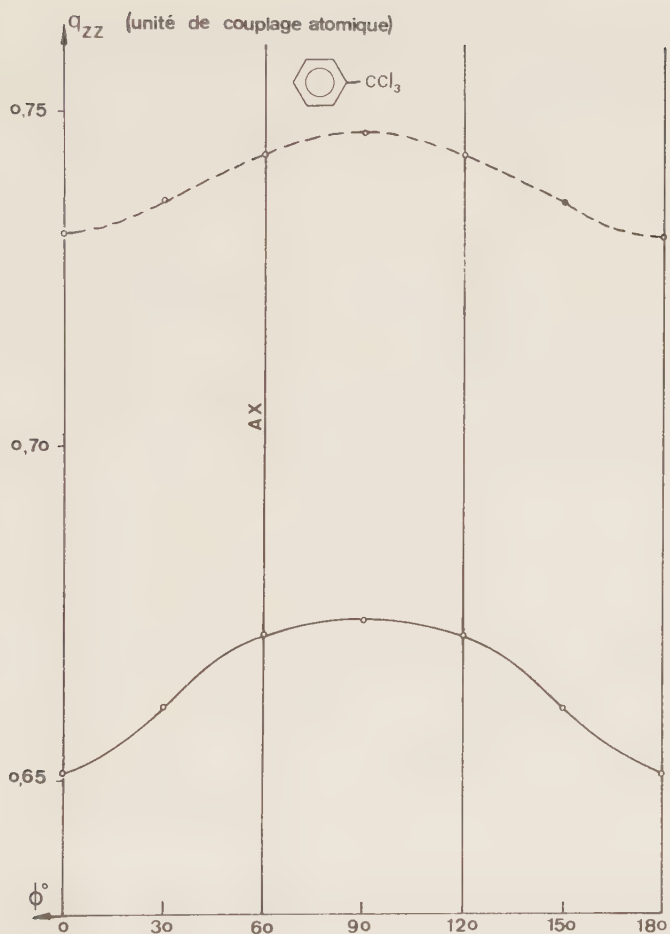


Diagramme 8.18. Variation de la constante de couplage en fonction de l'angle de rotation.

---- Paramètres de P.S., géom. fixe

_____ Paramètres de B.W., géom. fixe

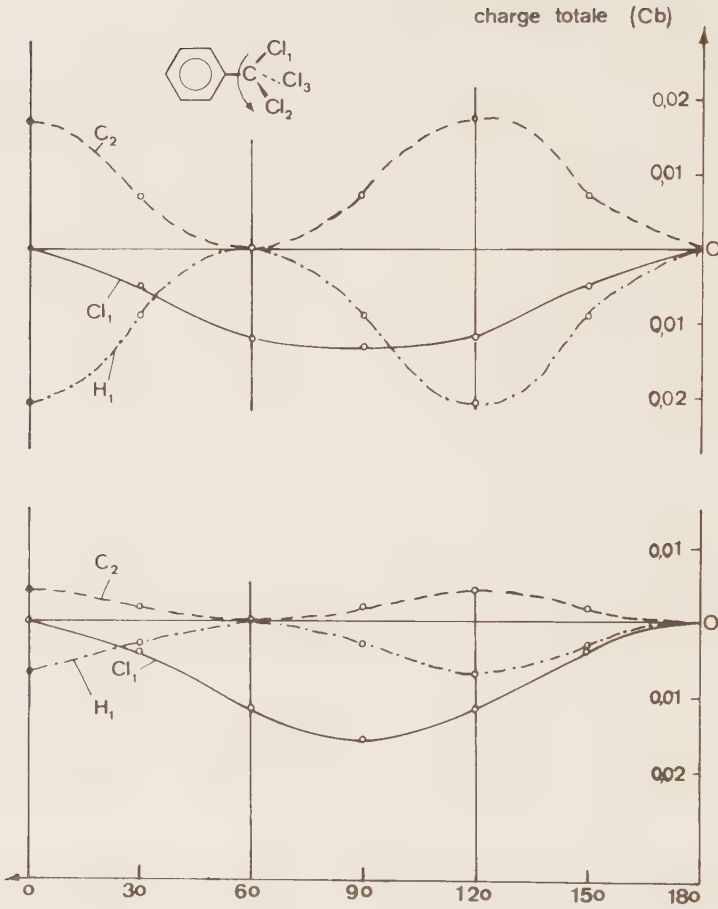


Diagramme 8.19. Variation de la charge totale en fonction de l'angle de rotation.

en bas : Paramètres de P.S., géom. fixe

en haut : Paramètres de B.W., géom. fixe

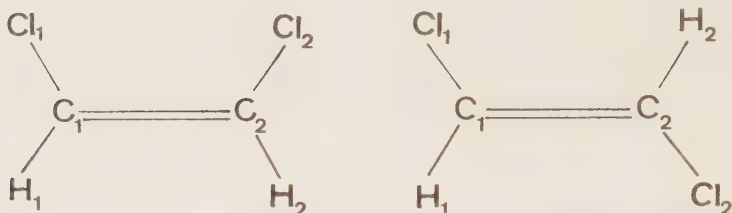
b. Variation de l'énergie totale de la molécule.

Dans les deux cas l'énergie varie en passant par des maximum et des minimum tous les 30 degrés, les valeurs de l'énergie sont données dans les tableaux (8.17) et (8.18). Les minimum de l'énergie correspondent bien à la conformation de la molécule d'après Kiichi et coll. (56).

c. Variation de charge totale sur les atomes

D'après le diagramme (8.19) et les tableaux (8.19) et (8.20) nous constatons que la somme des charges sur les trois atomes de chlore reste constante. D'autre part, la diminution de charge sur l'atome H_1 est compensée par l'augmentation de charge sur l'atome C_2 .

8.5. Molécules cis et trans-1,2-dichloroéthylènes



Résultats obtenus d'après les calculs avec les paramètres de Boyd et Whitehead.

composé	q_{zz} (unité de couplage atomique)	E_{tot} (ev)
Cis-1,2-dichloroéthylène	-0,6785	-964,117
Trans-1,2-dichloroéthylène	-0,6584	-964,320

Résultats obtenus d'après les calculs avec les paramètres de Pople et Santry.

composé	q_{zz} (unité de couplage atomique)	E_{tot} (ev)
Cis-1,2-dichloroéthylène	-0,754	-1296,760
Trans-1,2-dichloroéthylène	-0,754	-1296,760

Les tableaux ci-dessus donnent les valeurs de la constante de couplage ainsi que l'énergie totale de la molécule. Nous remarquons qu'elles sont identiques pour les deux isomères lorsque les calculs sont faits d'après les paramètres de Pople et Santry, avec la sous-routine de Wolfe et, différentes d'une quantité relativement faible mais qui devrait être observable lorsque l'on utilise les paramètres de Boyd et Whitehead. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus expérimentalement, tableau (6.6).

9. CONCLUSION

Nous avons montré dans ce travail et au moyen des résultats expérimentaux de R.Q.N. que dans le cas des éthers cycliques notamment les dérivées chlorées du dioxane il existe une grande différence entre les fréquences de résonance du chlore selon qu'il est en position axiale ou équatoriale dans la molécule. Cela va dans le même sens que notre hypothèse de départ où nous avons considéré qu'il existe une interaction d'hyperconjugaison entre la paire d'électrons libres de l'oxygène et la liaison C-Cl, cette interaction serait maximale lorsque la liaison C-Cl est perpendiculaire au plan de la molécule (proche de la position axiale) et minimale lorsqu'elle est dans le plan contenant la molécule (position équatoriale). De plus la longueur de la liaison C-Cl est anormalement grande lorsque l'atome de chlore est en position axiale. Les résultats de plusieurs dérivées chlorées aliphatiques tableau (6.4) nous montrent que l'oxygène transmet plus efficacement l'effet inductif que le carbone, spécialement lorsque deux atomes de chlore sont en compétition pour attirer le doublet libre de l'oxygène.

L'étude d'une série des dérivées chlorées carbocycliques et de quelques trichlorotoluènes nous ont conduit à la conclusion qu'une telle interaction n'existe pas dans ces cas, sauf pour les cis et trans-1,2-dichloroacénaphthènes étudiés dans nos laboratoires et le p-chlorotrichlorotoluène étudié par Kiichi et coll. (56). La structure cristalline de trans-1,2-dichloroacénaphthène a montré que la fréquence de résonance particulièrement basse des atomes de chlore provient du fait que les liaisons C-Cl sont quasiment perpendiculaires au plan des noyaux benzéniques. Quant au p-chlorotrichlorotoluène (56), il nous semble être une exception, car l'étude d'autres trichlorotoluènes substitués ne fournit pas les mêmes résultats, il semble que l'orientation du groupement $-CCl_3$ par rapport au reste de la molécule est variable selon le composé auquel il

est attaché.

D'autre part, les résultats des calculs semi-empiriques, CNDO (Complet Neglect of Differential Overlap) spécialement avec les paramètres évalués d'après Pople et Santry sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne la différence des valeurs de la constante de couplage quadripolaire entre les positions axiale et équatoriale que l'atome de chlore prend dans les molécules étudiées.

La variation de l'énergie totale de la molécule rend bien compte des conformations stables de la molécule. C'est notamment le cas de monochlorométhyle méthyle éther, qui est en accord avec (36) (37) (62) et (63) et de trichlorotoluène en accord avec (56).

Par contre, les résultats obtenus pour le déplacement des charges dans le cas de $\text{CH}_2\text{Cl-OH}$ et de $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{Cl}$ ne nous éclairent pas beaucoup et cela à cause de fait que la valeur de la charge totale sur chaque atome est donnée pour l'ensemble de ses orbitales, or, dans l'hypothèse de départ nous ne rendons responsable que l'orbitale p_y de l'oxygène comme donneur des électrons. Les diagrammes dessinés à partir des résultats pour la variation de population dans l'orbitale p_y montre qu'il y a effectivement une diminution de population dans cette orbitale lorsque la liaison C-Cl s'éloigne de la position où elle est coplanaire avec le reste de la molécule et tend vers un minimum lorsqu'elle est perpendiculaire au plan contenant la molécule.

Nous considérons que les recherches dans ce domaine ne sont pas terminées, il serait intéressant d'étudier si une pareille interaction existe également entre la liaison C-Cl et un atome autre que l'oxygène portant un doublet d'électrons libres ou encore entre la liaison C-Cl et un système non-saturé. Les dérivées chlorées des thianes et des cétones pourraient bien convenir à ce propos.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Townes, C.H. et J.Chem. Physics 17,
Dailey, B.P. 782 (1949)
- (2) Lucken, E.A.C. J.Chem. Soc. 2954 (1959)
- (3) Linscheid, P. et Chemical Communication,
Lucken, E.A.C. 425 (1970)
- (4) Gordy, W.; Cook, R.L. "Microwave Molecular Spectra"
Interscences Publishers
(1970)
- (5) Biryukov, I.P., "Tables of Nuclear Quadru-
Voronkov, M.G. pole Resonances Frequencies"
and Safin, I.A. Leningrad (1968)
- (6) Lucken, E.A.C. Cours de Chimie-Physique II,
(1973)
- (7) Das, T.P. et Hahn, E.L. "Nuclear Quadrupole Resonance
Spectroscopy", Academic Press,
New York, London (1958)
- (8) Lucken. E.A.C. "Nuclear Quadrupole Coupling
Constants" Academic Press,
New York, London (1969)
- (9) Lucken, E.A.C. Topics in Current Chemistry
Springer-Verlag, Berlin
(1972)
- (10) Pople, J.A. & "Approximate Molecular Orbital
Beveridge, D.L. Theory" Mc Graw-Hill Co.
New York, London (1970)
- (11) Weber, J. Séminaire de techniques de
calcul fondées sur la théorie
des orbitales moléculaires
(1973)

- (12) Boyd, R.J. et J.Chem. Soc. 73 (1972)
Whitehead, M.A.
- (13) Sichel, J.M. et Theoret.Chim.Acta. 7, 32
Whitehead, M.A. (1967)
- (14) Aoki, Masanao "Introduction to optimization techniques" 157
The Mc Millan Co. New York
- (15) Summerbell, R.K. et J.Amer.Chem.Soc. 79
Lunk, H.E. 4802 (1957)
- (16) Bryan, L.A.; Smedley J.Amer.Chem.Soc. 72
W.M.; et Summerbell, 2206 (1950)
R.K.
- (17) Summerbell, R.K. et J.Amer.Chem.Soc. 57
Bauer, L.N. 2367 (1935)
- (18) Altona, C.+ Knobler, C. Acta Cryst. 16
et Romers, C. 1217 (1963)
- (19) Altona, C. et Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 82
Romers, C. 1080 (1963)
- (20) Hurd, C.D.: J. Amer.Chem.Soc. 83
Kimbrough, D.Jr. 238 (1961)
- (21) Jones, M. & Levin, R.H. J.Amer.Chem.Soc. 91
6411 (1969)
- (22) Stiles, M.; Miller J.Amer.Chem.Soc. 85
R.G. & Burckhardt, U. 1792 (1963)
- (23) Klundt, I.L. Chemical Review 70
471 (1970)

- (24) Cristol, S.J.; Stermitz, F.R. et Ramey, P.S. J.Amer.Chem.Soc. 78
4940 (1956)
- (25) Michael, A. J. Prak.Chemie 52
292 (1895)
- (26) Erickson. L.E. J.Amer.Chem.Soc. 87
1869 (1965)
- (27) Rutten, E.W.M.; Nibbering, N.; Mc Gillaury, C.H. & Romers, C. Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87
888 (1968)
- (28) Romers, C.; Altona, C.; Buys, H.R. & Havinga, E. "Advances in Stereochemis- try 4 (1969)
- (29) David, S. & Guibé, L. Carbohydrate Research, 20
440 (1970)
- (30) Guibé, L.; Auge, J. & David, S. J.Chem.Phys. 58, 5579
(1973)
- (31) Stevens, H.C. & Grummitt, O. J.Amer.Chem.Soc. 74
4876 (1952)
- (32) de Mey, C.A. et Kok, A.J. Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 91
383 (1972)
- (33) Hardgrove, G.L. J.Phys.Chem. 72 668
Templeton, L.K. & (1968)
Templeton, D.H.
- (34) Berbardinelli, G. En publication
et Gerdil, R.
- (35) Le Bihan, M.T. et Perucaud, M.C. Acta, Cryst. B.28, 629
(1972)

- (36) Planje, M.C.; Toneman, L.H. et Dallinga, G. Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 84 232 (1965)
- (37) Jones, R.G. et Orville-Thomas, W.J. J.Chem.Soc. 692 (1964)
- (38) Aroney, M.J.; Le Fèvre R.J.W. & Saxby, J.D.J. J.Chem.Soc. 414 (1966)
- (39) Altona, C. Thèse à l'Université de Leiden, Leiden, Hollande (1964)
- (40) de Mey, C.A. & Kooyman, E.C. Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 91 357 (1972)
- (41) Morino, Y.; Miyagawa, I. J.Chem.Phys. 25 185 (1956)
Chiba, T. & Shimozawa T.
- (42) Morino, Y.; Toyama, M. Acta Cryst. 16 129 (1969)
et Itoh, K.
- (43) Soda, G.; Toyama M. et Morino, Y. Bull. Chem.Soc. Japan 38 1965 (1965)
- (44) Mirono, Y.; Chiba, T. et Shinozawa, T. Revue Universelle des Mines XV, 1 (1959)
- (45) Stevens, H.C. & Grumitt, O. J.Amer.Chem.Soc. 74 4876 (1952)
- (46) Van Dort, H.M. & Sekuur, Th.J. Tetrahedron Lett. 1301 (1963)
- (47) Reeves, L.W. & Stromme, K.O. Transaction Faraday Soc. 57, 390 (1961)

- (48) Masson, S. & Thuillier, A. C.R.Acad.Sic. C,
251 (1971)
- (49) Masson, S. & Thuillier, A. Bull.Soc.Chim.France
4592 (1972)
- (50) Masson, S. & Thuillier, A. Bull.Soc.Chim.France
3508 (1971)
- (51) Masson, S. & Thuillier, A. Bull.Soc.Chim.France
4368 (1969)
- (52) Amiel, Y. J. Org.Chem. 36
3691 (1971)
- (53) Amiel, Y. J. Org.Chem. 36
3697 (1971)
- (54) Kozima, K. & Saito, S. J.Chem.Phys. 31
560 (1959)
- (55) Cookson, R.C. J.Chem.Soc. 282 (1954)
- (56) Kiichi, T. Nakamura, N.
et Chihara, H. J. Mag. Reson. 6
516 (1972)
- (57) Dewar, M.J.S. & Herr, M.C. Tetrahedron Lett. 27
2377 (1971)
- (58) Mc Call, D.W. & Gutowsky, H.S. J.Chem.Phys. 21
1300 (1953)
- (59) Hooper, H.O. & Bray, D.J. J.Chem.Phys. 33
334 (1960)
- (60) Semin.G.K. & Robas, V.I. J.Struc.Chem. 7 110
(1966)
- (61) Ardalan, Z. & Lucken, E.A.C. Helv.Chmi.Acta. 56
1724 (1973)

- (62) Wolfe, S. et Rauk, A. Accounts of Chemical
Research 102 (1972)
- (63) Eliel, E.L. Angewandte Chemie, 11
739 (1972)
- (64) Steitwieser, Jr.A. et "Progress in Physical
Taft, R.W. Organic Chemistry"
Interscience Publishers
(1968)

